MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT
E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF
L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXVII, ERSTES UND ZWEITES HEFT
MIT 28 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 19. MAI 1939)

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1939

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4

bezw. aus Großbritannien und den Dominien an

Frau Dr. J. W. Matthews, "Ester", Fetcham/Leatherhead, England;

aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit, und 75 unentgeltliche Sonderdrucke.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Verlag von Julius Springer in Wien I

XXVII. Band — Inhaltsverzeichnis — 1. und 2. Heft

Seite

Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Zink und Uran 1

Jurány, H. Ein neuer empfindlicher Mikronachweis von Thallium 8

Donau, J. Mikroelektrolytische Bestimmungen in kleinen Flüssigkeitsmengen 14

Lindpaintner, E. Mikroskopische Untersuchungen an polymorphen Substanzen. II. Mitteilung 21

Schmid, Leopold und Annemarie Polaczek-Wittek. Blütenfarbstoffe von *Potentilla tormentilla* 42

Beck, G. Zur Mikrochemie der seltenen Erden 47

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT
E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF
L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

XXVII. BAND

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1939

Inhaltsverzeichnis.

Erstes und zweites Heft.

(Abgeschlossen am 19. Mai 1939.)

Seite

Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Zink und Uran 1

Jurány, H. Ein neuer empfindlicher Mikronachweis von Thallium 8

Donau, J. Mikroelektrolytische Bestimmungen in kleinen Flüssigkeitsmengen 14

Lindpaintner, E. Mikroskopische Untersuchungen an polymorphen Substanzen. II. Mitteilung 21

Schmid, Leopold und **Annemarie Polaczek-Wittek.** Blütenfarbstoffe von *Potentilla tormentilla* 42

Beck, G. Zur Mikrochemie der seltenen Erden 47

Grangaud, René. Nouvelle méthode de lavage et d'isolement du sulfate de baryum dans le microdosage du soufre par gravimétrie 52

Ballaban, H. E. 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure als Kupferreagens in der Tüpfelanalyse 57

Rây, Priyada Ranjan and **Tripura Charan Sarkar.** Quinaldinic Acid as a Micro-reagent IV. Estimation of Zinc in the presence of Copper, or of Silver and Mercury 64

Fischer, R. Über den Nachweis von Ammoniak, Calcium und Strontium mit organischen Nitroverbindungen 67

Cimerman, Ch. et **P. Wenger.** Étude microanalytique du zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine IV. Micro-séparations 76

Wenger, P., Ch. Cimerman et **A. Corbaz.** Sur le micro-dosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique II. 85

Tschermak-Seysenegg, A. Mikro-Kristallisationsstudien an übersättigten Lösungen 96

Raeder, M. G. und **O. S. Kyllingstad.** Über die quantitative Abscheidung kleiner Goldmengen aus Lösungen durch Mikroelektrolyse 112

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 118

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 128

Buchbesprechungen 140

Seite

Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 11. August 1939.)

Manly, R. S. A List of Micromethods for the Determination of Calcium and Phosphate 145

Dunn, Rayburn, Inouye Kaoru and **Paul L. Kirk.** The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. IV. Picrolonates 154

Yanowski, L. K. and **W. A. Hynes.** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. VIII. 1,2-Chloroaquotetramminocobaltic Chloride 161

Kroupa, Edith. Geologische Zeitmessung durch Monazitanalyse. I. Bestimmung von Blei und Thorium 165

Janke, A. und **E. Mikschik,** Über eine Mikromethode zur potentiometrischen Formoltitration 176

Kocsis, E. A. Neue Daten zum Tüpfelnachweis einiger Ionen 180

Jurány, H. Ein einfaches Filtergerät zum Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen auf dem Objektträger 185

Donau, J. Beiträge zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen 189

Lindahl, P. E. Ein Zusatzgerät zum Vermeiden des Übersaugens bei dem Mikro-Kjeldahlapparat von *Parnas-Wagner* 195

Ghimicescu, Gh. Einige Mikromethoden zur Bieruntersuchung (Sammelreferat) 197

Erdös, J. and **B. László.** Organic Chemical Operations with Small Amounts of Material (Sammelreferat) 211

Karlik, Berta. Der Heliumgehalt von Steinsalz und Sylvin (Sammelreferat) 216

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 231

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 240

Le centre de Microchimie de Bruxelles 243

Buchbesprechungen 244

Mitteilung der Schriftleitung 248

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 9. September 1939.)

Whitmore, W. F. and **C. A. Wood.** Chemical Microscopy of Some Toxicologically Important Alkaloids 249

Hynes, W. A. and **L. K. Yanowski.** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. IX. Monoaquopentamminocobaltic Chloride (Roseocobaltic Chloride) 335

Benedetti-Pichler, A. A. and **R. A. Paulson.** Quantitative Microdeterminations with the Use of Ordinary Analytical Balances 339

Buchbesprechungen 348

Autorenverzeichnis 351

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke.*

Mikrogravimetrische Trennung von Zink und Uran.

Von

Edith Kroupa.

(Eingelangt am 27. Mai 1938.)

In einer anderen Arbeit[1] ist die mikroanalytische Trennung der Elemente Nickel und Uran beschrieben. Wie an jener Stelle eingehend ausgeführt, ist bei der Analyse schwach radioaktiver Mineralien zum Zwecke geologischer Zeitmessung nach der sog. „Bleimethode"[2] die Trennung der Elemente Vanadin, Zink, Nickel und Uran von wesentlicher Bedeutung. Die vorliegende Arbeit stellt einen weiteren Schritt zur Lösung dieses Problems dar und befaßt sich mit der *Trennung* des Zinks vom Uran *und* der nachfolgenden *Bestimmung beider Elemente.* Wenngleich bei Analysen, die lediglich zum Zwecke geologischer Zeitmessung ausgeführt werden, die Bestimmung des Zinks nebensächlich ist, wurde trotzdem, um eine allgemeine mikroanalytische Anwendbarkeit zu ermöglichen, auch die Bestimmung des Zinks berücksichtigt.

Wie schon in der oben genannten Untersuchung über die mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran, desgleichen auch in einer früheren Arbeit[3] erwähnt wurde, bewährte sich als Trennungsverfahren in völlig einwandfreier Weise die von *C. Mayr*[4] aufgefundene Methode, bei welcher das Zink in mit Monochloressigsäure und Natriumacetat gepufferter Lösung als Sulfid abgeschieden wird. Es gelang ohne besondere Schwierigkeit, nach dem Vorbild der makroanalytischen Methode *C. Mayrs* eine entsprechende mikroanalytische Ausführungsweise festzulegen.

---

[1] *E. Kroupa*, Mikrochim. Acta **3**, 306 (1938); infolge äußerer Umstände ergab sich bei der Drucklegung der vorliegenden Arbeit eine Verzögerung (Anm. der Schriftleitung).

[2] Vgl. dazu u. a.: *G. Kirsch*, Geologie und Radioaktivität. Wien und Berlin 1928; *A. Holmes* in Bull. National Research Council No. **80**, S. 197, 229, 273 usw. (1931).

[3] *E. Kroupa* und *F. Hecht*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 181 (1938).

[4] *C. Mayr*, Z. analyt. Chem. **92**, 166 (1933).

Versuchsteil.

Eine gewisse Schwierigkeit bildete die Endbestimmung des Zinks nach der Abscheidung als Sulfid. Bei einer Reihe von Trennungen wurde dies durch Überführung des Zinksulfids (nach Auflösen in Salzsäure und Abrauchen des Eindampfrückstandes mit Salzsäure und Bromwasser) in das Oxychinolat und Wägung des bei 158° getrockneten[1] Niederschlages versucht, doch wiesen die erhaltenen Werte ziemlich starke Schwankungen (fast ausschließlich im Sinne zu hoher Ergebnisse) auf. Auch die doppelte Fällung des Zinks als Sulfid änderte daran nichts, so daß diese Methode vorläufig zugunsten einer anderen Bestimmungsform des Zinks aufgegeben wurde. Bei der Zinkbestimmung als Oxychinolat aus nur Zink enthaltenden Lösungen wurden bessere Werte erzielt. Die Aufklärung dieser Unstimmigkeit soll einer späteren Arbeit über die Mikroanalyse von Bronzen vorbehalten bleiben. Als günstig erwies sich hingegen die Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat, welche sehr zufriedenstellende Werte ergab. Eine doppelte Fällung des Zinks als Sulfid stellte sich dabei, wie dies auch auf Grund der makroanalytischen Methode und ihrer Ergebnisse erwartet werden durfte, als überflüssig heraus. Die folgende Vorschrift wurde ausgearbeitet.

Ausführungsvorschrift.

Trennung von Zink und Uran.

Die Zink und Uran enthaltenden Nitrat- oder Chloridlösungen werden in einem Berliner Porzellantiegel „C 1" eingedampft und der Rückstand mit 1 Tropfen Salzsäure (1 : 1) und etwa 1 ccm Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mittels einer Mikropipette tropfenweise mit ungefähr 2 n-Natriumcarbonatlösung (0,1 g wasserfreies Na_2CO_3 auf 1 ccm Wasser) versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag beim Umschwenken nicht mehr löst. Hierauf setzt man 0,5 ccm 2 n-Monochloressigsäure[2] zu, wobei der Niederschlag in Lösung geht, fügt des weiteren noch 0,5 ccm 1 n-Natriumacetatlösung[3] hinzu und verdünnt mit heißem Wasser von ungefähr 90° auf etwa 8 ccm. Nun leitet man durch einen Gaseinleitungstrichter[4] während 10 Minuten in mäßig raschem Tempo (1 Blase in der Sekunde) Schwefelwasserstoff ein, läßt den entstandenen Zinksulfidniederschlag eine Viertelstunde lang absitzen und spült sodann das Innere der Einleitungskapillare und die Unterseite des gewölbten Deckels aus einer Mikro-Spritzflasche mit Waschflüssigkeit[5] gut aus bzw. ab. Der Gaseinleitungstrichter wird hierauf beiseitegestellt und die Flüssigkeit durch ein Porzellanfilterstäbchen abgesaugt. Viermaliges Nachwaschen

---

[1] Trocknungstemperatur nach den Angaben von *Ch. Cimerman* und *P. Wenger*, Mikrochemie **24**, 150 (1938).

[2] 9,5 g $CH_2ClCOOH$ gelöst in 50 ccm Wasser.

[3] 6,8 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ gelöst in 50 ccm Wasser.

[4] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochemie **12**, 288 (1933), Abb. 1; *F. Hecht*, Amer. J. Sci. (Silliman) [5], **27**, 323 (1934), Fig. 2.

[5] 30 ccm Wasser + 2 ccm 2 n-Monochloressigsäure + 2 ccm 1 n-Natriumacetatlösung werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

mit je 1,5 bis 2 ccm Waschflüssigkeit (unter gründlichem Aufwirbeln des Niederschlages) ist ausreichend. Diese verhältnismäßig große Menge Waschflüssigkeit kann wegen der geringen Löslichkeit des Zinksulfids ohne Bedenken angewendet werden. Filtrat und Waschwasser werden in einem Jenaer Bechergläschen von 25 ccm Inhalt (hohe Form) aufgefangen und sodann auf einem siedenden Wasserbad erwärmt. Zur Vermeidung von Verlusten durch Verspritzen (infolge zu heftigen Entweichens von Schwefelwasserstoff) bedeckt man dabei das Bechergläschen mit einem Uhrglas. Je nach dem Urangehalt der Lösung tritt dabei stärkere oder schwächere Schwefelabscheidung auf. Nach dem Aufhören jeglicher Gasentwicklung wird das Uhrglas mit heißem Wasser in das Bechergläschen abgespült und die Flüssigkeit auf etwa 1 ccm eingedampft. Man setzt 0,5 ccm konz. Salzsäure und 0,5 ccm gesättigtes Bromwasser zu, verdampft zur Trockne und wiederholt das Abrauchen noch einmal unter Anwendung der gleichen Mengen Salzsäure und Bromwasser. Der Tiegel mit dem Eindampfrückstand wird noch ungefähr 1 Stunde lang auf dem Wasserbad belassen, der Rückstand in wenig Wasser und zwei Tropfen Salzsäure (1 : 1) gelöst und die Flüssigkeit in einen auf der Mikrowaage bis zur Gewichtskonstanz gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher unter mehrmaligem Nachspülen mit geringen Mengen heißen Wassers übergesaugt. Zur nachfolgenden Bestimmung des Urans als Oxychinolat bewährte sich folgende Fällungsvorschrift.

Uranbestimmung.

Die etwa 2,5 bis höchstens 3 ccm betragende Flüssigkeit wird im Filterbecher tropfenweise mit Ammoniak (1 : 1) versetzt, bis ein Niederschlag entsteht, der durch Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure (1 : 1) wieder gelöst wird. Hierauf fügt man 0,5 ccm einer annähernd neutralisierten 50%igen Ammonacetatlösung hinzu, erwärmt 5 Minuten unter Einhängen in den Glasaufsatz eines *Reich-Rohrwig*schen Mikro-Wasserbades[1] und läßt nun unter vorsichtigem, kreisendem Schwenken des Filterbechers tropfenweise noch etwa die doppelte zur Fällung des vorhandenen Urans theoretisch erforderliche Oxinmenge[2] zufließen. Der rote Niederschlag von Uranyloxychinolat wird rasch kristallin und setzt sich gut ab, worauf man noch auf je 0,5 ccm der 4%igen Oxinlösung die freie Säure mit je 2 Tropfen (0,05 ccm) einer 12%igen Ammoniaklösung abstumpft. Nach zehn Minuten langem Erwärmen auf kaum siedendem Wasserbad und Abkühlenlassen während einer Viertelstunde wird filtriert und in bekannter Weise mit heißem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird zweckmäßig bei 136 bis 138° getrocknet.

[1] *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochemie **12**, 189 (1932).

[2] Oxinreagens: 4%ig an Oxychinolin, 8%ig an Essigsäure.

Zinkbestimmung.

Zur Auflösung des Zinksulfids wird der Porzellantiegel samt dem Filterstäbchen mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglas bedeckt und nach Zusatz von etwa 2 ccm Salzsäure (1 : 5) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung wird das Uhrglas mit heißem Wasser abgespült, worauf man auch den vorher beiseitegestellten Gaseinleitungstrichter mit heißer Salzsäure (1 : 1) und heißem Wasser in den Tiegel abspritzt.[1] Nach Eindampfen zur Trockne nimmt man den Rückstand mit 2 Tropfen Salzsäure (1 : 1) und 1,5 ccm heißem Wasser auf und saugt die Flüssigkeit durch das Filterstäbchen in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher (mehrmaliges Nachspülen mit geringen Mengen heißen Wassers unter einmaligem Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure [1 : 1]!). Das Endvolumen beträgt etwa 5 ccm. Nun versetzt man unter gelindem Umschwenken tropfenweise mit Ammoniak (1 : 1) bis zum Auftreten einer Trübung, die mit Salzsäure (1 : 1) wieder in Lösung gebracht wird, wozu in der Regel ein einziger Tropfen genügt. Nach Zusatz von 0,1 g Ammoniumchlorid (gelöst in 0,5 ccm Wasser) wird der Filterbecher mit der Flüssigkeit in dem Glaseinsatz eines siedenden *Reich-Rohrwig*schen Wasserbades (vgl. Fußnote 1, S. 3) erwärmt und mit der 20fachen Menge Diammoniumphosphat, bezogen auf die Zinkmenge, versetzt. Da eine 10%ige Lösung von $(NH_4)_2HPO_4$ angewendet wird, sind auf je 1 mg Zink 0,2 ccm Reagens erforderlich.[2] Der anfangs flockige Niederschlag wird beim Erwärmen auf dem Wasserbad nach ungefähr einer Viertelstunde kristallin. Man erwärmt noch eine weitere Viertelstunde, läßt einige Minuten abkühlen, filtriert und wäscht viermal mit je 1 ccm heißer 1%iger Ammoniumphosphatlösung und hierauf noch viermal mit je 1 ccm kaltem Wasser. Nach ein- bis zweistündigem Trocknen bei 103° ist der Niederschlag in der Regel gewichtskonstant, wovon man sich durch nochmaliges kurzes Trocknen bei derselben Temperatur überzeugt.

[1] Man spült das Innere der Einleitungskapillare gründlich durch und spritzt sodann auch die Unterseite des Deckels ab. Die Auflösung der geringen an dem Einleitungsrohr haftenden Niederschlagsmenge ist dabei deutlich wahrnehmbar.

[2] Nach *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II., 11. Aufl., S. 118, Leipzig und Wien 1937, ist bei der makroanalytischen Fällung die 10fache Ammoniumphosphatmenge, bezogen auf das vorhandene Zink, anzuwenden, doch ist bei der Mikrofällung unter Vermeidung eines Indikators die genaue Neutralisation der Lösung mit Salzsäure etwas schwieriger, so daß dabei der Neutralpunkt leicht ein wenig nach der sauren Seite hin überschritten wird. Zur Erreichung des richtigen p_H ist dann eben die 20fache Ammoniumphosphatmenge notwendig. — Von *R. Strebinger* und *J. Pollak*, Mikrochemie 4, 17 (1926), wurde eine Vorschrift für die Mikrofällung des Zinks mit Ammoniumphosphat angegeben, doch erfolgt dort die Endbestimmung durch Verglühen des Niederschlages zu Zinkpyrophosphat.

Ergebnisse.

Testlösungen.

a) Uranylnitratlösung.

Gehaltsbestimmung durch Wägung als Uranyloxychinolat (Mittel aus 10 Bestimmungen):[1] 4,886 mg U in 10 ccm;

Kontrolle der Gehaltsbestimmung durch Wägung als U_3O_8 im Platintiegel (Mittel aus 3 Bestimmungen): 4,882 mg U in 10 ccm.

Den weiter unten folgenden Tabellen wurde der nach der Oxychinolatmethode ermittelte Urangehalt zugrunde gelegt.

b) Zinknitratlösung.

Makroanalytische Gehaltsbestimmung als Zinkammoniumphosphat:

29,30 mg Zn in 50 ccm,
29,33 mg Zn in 50 ccm,
d. i. im Mittel 5,864 mg Zn in 10 ccm.

Testbestimmungen.

Die Lösungen wurden mittels geeichter Pipetten in einen Porzellantiegel gebracht, in dem sie hierauf eingedampft wurden (vgl. S. 2).

Zunächst wurde bei einigen Vorversuchen vor allem auf die Bestimmung des Urans Gewicht gelegt. Das Zink wurde bei diesen Versuchen als Oxychinolat bestimmt, doch waren die Ergebnisse nicht ganz befriedigend (vgl. S. 2), weshalb sie hier nicht angeführt sind (Tabelle I).

Tabelle I.

Nr.	Angewendet U	Angewendet Zn	Auswaage an $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON$	Daraus berechnet[2] U	Fehler der U-Bestimmung
	Milligramm				Prozent
1	0,977	2,932	2,894	0,979	+0,2
2	0,977	2,932	2,863	0,969	—0,8
3	9,772	2,932	28,813	9,751	—0,2
4	9,772	2,932	29,835	9,758	—0,1

Tabelle II gibt die Ergebnisse derjenigen Trennungen wieder, bei denen nach der endgültigen Arbeitsvorschrift verfahren, d. h. das Uran als Oxychinolat und das Zink als Zinkammoniumphosphat bestimmt wurde.

---

[1] Die Lösung wurde von Herrn *F. Korkisch* für andere Versuche eingestellt.

[2] Unter Zugrundelegung der internationalen Atomgewichte für 1938:

$$\log \frac{U}{U\text{-Oxychinolat}} = 0{,}52944 - 1.$$

Tabelle II.

Nr.	Angewendet U	Auswaage an $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON$	Daraus berechnet[1] U	Angewendet Zn	Auswaage an $ZnNH_4PO_4$	Daraus berechnet Zn	Fehler der U-Bestimmung	Fehler der Zn-Bestimmung
	Milligramm						Prozent	
1	0,489	1,457	0,493	5,864	16,012	5,867	+0,8	$+0,0_5$
2	0,977	2,917	0,987	2,932	8,052	2,950	+1,0	+0,6
3	2,443	7,244	2,451	2,932	7,986	2,926	+0,3	—0,2
4	4,886	14,439	4,886	1,173	3,235	1,185	0,0	+1,0
5	5,863	17,338	5,867	0,586	1,596	0,585	+0,1	—0,2
6	9,772	28,895	9,779	2,932	7,992	2,928	+0,1	—0,1
7	12,215	36,042	12,197	1,173	3,199	1,172	$-0,1_5$	—0,1

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Gewährung eines Stipendiums der beste Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhange mit der Bestimmung des Gehaltes schwach radioaktiver Mineralien an Blei, Thorium und Uran, dessen Ermittlung zur geologischen Zeitmessung nach der sog. „Bleimethode" erforderlich ist, wurde eine Trennung von Zink und Uran ausgearbeitet. Beide Elemente kommen in diesen Mineralien im Betrage von meist nur wenigen Hundertstelprozenten vor.

Die Trennung wird in der Weise ausgeführt, daß das Zink nach dem Vorbild der makroanalytischen Arbeitsvorschrift von *C. Mayr* in mit Monochloressigsäure und Natriumacetat gepufferter Lösung als Zinksulfid abgeschieden und nach Auflösen des Niederschlages in Salzsäure als Zinkammoniumphosphat bestimmt wird. Das uranhaltige Filtrat des Zinksulfids wird eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure und Bromwasser abgeraucht, worauf man in essigsaurer ammonacetathaltiger Lösung das Uran in bekannter Weise als Uranyloxychinolat bestimmt.

Summary.

In connection with the determination of the lead, thorium and uranium content of feebly radioactive minerals, a knowledge of which is necessary for the measurement of geological time by the so-called "lead method", a separation of zinc from uranium has been worked out. Both these elements only occur to the extent of a few hundredths of one per cent in the minerals in question. The separation is carried out by precipitating the zinc according to *C Mayr*'s macro procedure as zinc sulphide in a solution buffered with monochloracetic acid and sodium acetate; the precipitate is redissolved in hydrochloric acid, and the zinc determined as zinc ammonium phosphate. The filtrate containing the uranium is evaporated, and treated with hydrochloric

[1] S. Fußnote 2, S. 5.

acid and bromine water. The uranium is then determined by precipitation in the usual way with 8-hydroxyquinoline in acetic acid solution containing some ammonium acetate.

Résumé.

Il a été établi une séparation du zinc et de l'uranium en connexion avec la détermination de la teneur en plomb, thorium et uranium de minéraux faiblement radio-actifs dont la mise au point était nécessaire à la détermination de l'âge géologique, d'après la méthode appelée „Méthode au Plomb". Ces deux éléments se trouvent dans ces minéraux dans un rapport ne dépassant pas, pour la plupart du temps, quelques centièmes %.

La séparation est conduite de telle manière que le zinc soit précipité sous forme de sulfure de zinc dans une solution tamponnée par de l'acide monochloracétique et le l'acétate de soude en se basant sur le mode de travail macroanalytique de *C. Mayr*. Après dissolution du précipité dans l'acide chlorhydrique, on détermine le zinc comme phosphate zinco-ammonique. Le filtrat contenant l'uranium est concentré et le résidu est évaporé à sec avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau de Brome. Ensuite, on détermine l'uranium de la manière bien connue comme oxyquinoléate d'uranyle en solution acétique contenant de l'acétate d'ammonium.

Aus dem Chem. Staatslaboratorium in Bremen.
Direktor: Dr. Ing. *H. Drawe.*

Ein neuer empfindlicher Mikronachweis von Thallium.

Von

H. Jurány.

(Eingelangt am 5. Jänner 1939.)

Für den Mikronachweis des Thalliums sind zwar eine Reihe von Reaktionen bekannt, doch sind nur wenige als charakteristisch anzusehen. Unter diesen sind nächst dem bekannten, höchst charakteristischen spektralanalytischen Nachweis (grüne Linie bei 535 $\mu\mu$) die Reaktionen mit Chlor- und Jodion[1] sowie mit Thionalid[2] hervorzuheben. Es gelang dem Verfasser, eine gleichfalls sehr empfindliche Reaktion aufzufinden, die hinsichtlich ihres gesamten Kristallhabitus als spezifisch angesehen werden kann. Es handelt sich um eine doppelsalzartige Verbindung von Thallojodid mit Mercurijodid, also um ein Thalliumquecksilberjodid.

Fügt man zu der wäßrigen Lösung eines Thallium(I)-salzes eine wäßrige Lösung von $K_2[HgJ_4]$, dann fällt sofort ein eigelber wolkiger, amorpher Niederschlag aus, der zum Teil mit roten Teilchen (HgJ_2) vermischt ist. Man kann die Fällung auch leicht kristallin gestalten, wenn man die siedende, stark verdünnte Lösung des Thalliumsalzes tropfenweise mit wäßriger $K_2[HgJ_4]$-Lösung bis zum geringen Überschuß (kenntlich an einer leichten Gelbfärbung der überstehenden Lösung) versetzt. Die ersten einfallenden Tropfen bewirken dabei eine zeisiggelbe Trübung (TlJ ?), die sofort in orange umschlägt und sich, wenigstens anfangs, farblos löst. Bei weiterem Zusatz bleibt sodann, je nach der angewandten Menge an Thalliumsalz, eine feine orangefarbene Trübung bestehen. Während des Abkühlens trübt sich die Lösung immer stärker, bis sich schließlich ein hellorange gefärbter feiner Bodensatz bildet. Mikroskopische Betrachtung (Vergrößerung 50- bis 100fach) läßt zitronen-

[1] *K. Haushofer*, Mikroskop. Reactionen. Braunschweig 1885. S. 125 bis 127; *H. Behrens*, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Hamburg u. Leipzig 1895. S. 39.

[2] *R. Berg* und *W. Roebling*, Angew. Chem. **48**, 430 (1935).

gelbe, gerade abgeschnittene Klötzchen und Stäbchen erkennen, meist einzelne Kristalle, die vielfach auch zu Kreuzen, Sternchen oder Büscheln vereinigt sind. Dazwischen finden sich reichlich leuchtend rote, langgestreckte, quadratische Bipyramiden oder Quadrate: die bekannten Kristalle des Mercurijodids, deren Auftreten sich aus der Zersetzung des zugesetzten $K_2[HgJ_4]$ durch die reichliche Wassermenge erklärt. Diese stören die Erkennung der gelben Stäbchen keineswegs, da sie sich durch ihre Farbe, Kristallform und die fünf- bis sechsfache Größe deutlich von ersteren abheben. Die roten HgJ_2-Kristalle lassen sich leicht durch Zufügen eines Körnchens Kaliumjodid herauslösen, wobei die gelben Stäbchenkristalle nicht im geringsten angegriffen werden. Diese Beobachtung zeigt, daß man zur Vermeidung der Bildung der roten HgJ_2-Kristalle dem Fällungsreagens von vornherein einen Überschuß von Kaliumjodid zufügen kann. Die gelbe Substanz ist außerdem in Alkohol und Äther unlöslich.

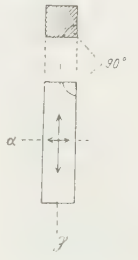


Abb. 1.

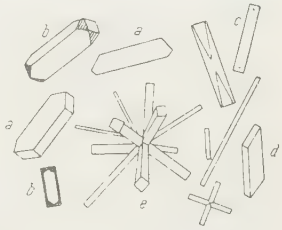


Abb. 2.

Zur qualitativen Prüfung der Zusammensetzung wurde der in der Hitze gefällte Niederschlag im Glassintertiegel abgesaugt und wiederholt mit Alkohol und Äther gewaschen. Die qualitative Analyse ergab, daß die gelbe Substanz aus Tl, Hg und J besteht; K konnte nicht nachgewiesen werden.

[Grüne Flammenfärbung mit grüner Spektrallinie: *Tl*; keine Spektrallinie des Kaliums; Erhitzen mit konz. Schwefelsäure: violette Joddämpfe, die Stärkelösung blau färben: *J*. Bei Erhitzen im Reagensglas mit und ohne festes Natriumcarbonat bildet sich gelbes und rotes kristallines Sublimat (rhombisches gelbes und rotes quadratisch-bipyramidales Quecksilberjodid): Nachweis von *Hg*, das außerdem noch als blaues $Hg'Co(CNS)_4$ identifiziert werden konnte.]

Die quantitative Analyse ist bisher noch nicht gelungen; Verfasser ist zur Zeit noch mit der Konstitutionsermittelung beschäftigt.

Beim Erhitzen der trockenen Substanz im Reagensglas verfärbte sie sich orange, rotbraun, braunschwarz und schmolz schließlich. Gleichzeitig bildeten sich schwefelgelbe Dämpfe, die sich als gelbes und feuerrotes Sublimat (HgJ_2) an der Glaswandung niederschlugen. Zuletzt verflüchtigte sich auch die geschmolzene Substanz teilweise unter Bildung eines bräunlichen Tropfensublimates. Nach dem Abkühlen erstarrte sie zu einer gelben Schmelzmasse.

Zur weiteren Untersuchung der Kristalleigenschaften wurde die Substanz aus siedendem Wasser umkristallisiert. Bei der mikroskopischen Betrachtung ergaben sich folgende Eigenschaften:

1. Aussehen der Kristalle: zitronen- bis goldgelbe, klötzchenförmige und flache Prismen mit geraden Endflächen (Abb. 1; Abb. 2, b und d),

seltener mit zaunlattenartiger Zuspitzung (Abb. 2, a), öfters mit durch Pyramide [nach (111)] abgestumpften Ecken (Abb. 2, b). Stäbchen. Gelegentlich Zwickelbildung oder dunkle Punkte an den Enden (Abb. 2, c). Meist Einzelkristalle, auch zu Kreuzen und räumlichen Sternen vereinigt. Gut ausgebildete, aufrechtstehende Kristalle zeigten quadratischen Querschnitt (Abb. 2, e), was auch durch Messung an mehreren Individuen nach deren Umwälzung bestätigt werden konnte. Die Größe schwankte zwischen 10 bis 80 μ; meist wurden Kristalle von 20 bis 50 μ beobachtet.

Abb. 3.[1] Vergr. 120fach.

2. Optisches Verhalten zwischen gekreuzten Nicols: kräftiges Leuchten mit gelben, orangeroten, grasgrünen und blaugrünen Farben. Gerade Auslöschung in Richtung der Längskante. Bei aufrechtstehenden Kristallen wurde in der Längsdurchsicht keine Aufhellung beobachtet. — Dichroismus konnte nicht festgestellt werden. — Nach der Zuschaltung von Gipsplättchen Rot I: Additionsfarben[2] γ-längs bei beiden Blickrichtungen durch die a- und b-Achse.

Nach 1 und 2 stellen die beschriebenen Kristalle quadratische Prismen dar und gehören dem tetragonalen Kristallsystem an.[3]

Versuche betreffs der Reaktion des Reagens $K_2[HgJ_4]$ mit den sonstigen analytisch in Frage kommenden Kationen ergaben, daß keiner der untersuchten Stoffe mit $K_2[HgJ_4]$ die gleichen wie oben beschriebenen Kristallformen liefert.[4]

Bei der Untersuchung der Störungsmöglichkeiten [Thallium(I)-salz + fremdes Kation[4] + Reagens] ergab sich, daß folgende Kationen störten:

[1] Für die Herstellung der Mikrophotographie bin ich dem Staatschemiker Dr. *K. Blendermann* vom Chem. Staatslaboratorium, Bremen, zu Dank verpflichtet.

[2] Die Beurteilung ist wegen der Bildung von Mischfarben mit der gelben Eigenfarbe der Kristalle schwierig.

[3] $a:a:c$; $\sphericalangle \alpha = \sphericalangle \beta = \sphericalangle \gamma = 90°$: gerade Auslöschung parallel der Längskante; optische Hauptachse = c = isotrop.

[4] Es wurden untersucht: As(III), Sn(II), Pb, Bi, Sb, Sn(IV) (die letzten drei in salzsaurer Lösung zur Vermeidung der Hydrolyse), Cd, Cu, Ag, Ni, Co, Al, Cr(III), UO_2, Fe(II), Fe(III), Mn, Zn, Mg, Ba, Sr, Ca, Na, Cs, Rb, Li, NH_4.

Silber: käsiger, gelblicher, amorpher Niederschlag ($AgJ + TlJ$?); sehr großer Reagensüberschuß lieferte nach Umkristallisieren aus Wasser haarfeine, lange, rötliche Nädelchen.

Arsen(III): Natriumarsenit in salzsaurer Lösung, und

Zinn(II): ($SnCl_2$) ließen bei Erhitzen einen grauen Staub ausfallen (vermutlich metallisches Quecksilber).

Blei: stört kaum, falls geringe Mengen vorhanden sind; größere Mengen stören jedoch sehr durch Abscheidung von PbJ_2 und HgJ_2.

Es ist sehr auffällig, daß Kupfer entgegen der Erwartung nicht störte. Phosphate störten ebenfalls nicht.

Nach diesen Beobachtungen scheint der besprochene Nachweis innerhalb der Ammonsulfid-, Erdalkali- und Alkaligruppe spezifisch zu sein.

Bereits gefälltes TlCl und TlJ lassen sich in heißer Lösung mit $K_2[HgJ_4]$ glatt zu der besprochenen Thallium-Quecksilber-Jod-Verbindung umsetzen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der zusätzlichen Identifizierung von TlCl oder TlJ als Thallium-Quecksilber-Jod-Verbindung.

Grenzkonzentration: 5 γ Tl/1 ccm (gelbliche Trübung).

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Tl (Objektträgerversuch. Winzige gelbe Stäbchen, unlöslich in Kaliumjodidlösung).

Es mag hier kurz erwähnt werden, daß bei der besprochenen Untersuchung über das Verhalten von $K_2[HgJ_4]$ gegen andere Kationen drei interessante kristalline Verbindungen beobachtet wurden, die möglicherweise für mikrochemische Verwendung geeignet sind. Diese sind:

1. Blei-Ion mit $K_2[HgJ_4]$: hellgelbgrüner mikrokristalliner Niederschlag. Aggregate aus winzigsten Kriställchen, deren Form selbst bei starker Vergrößerung nicht erkennbar ist. Erst an besonders gezüchteten Kristallen wurden deutliche Formen beobachtet: quadratische und sechseckige Tafeln mit gerader Auslöschung, quadratisch-kissenförmige, mit abgestumpften Ecken und diagonaler (symmetrischer) Auslöschung; anscheinend aus Vierlingen bestehend, wobei die paarweise gleichgerichteten Einzelkristalle kreuzweise gegenüberstehen (mit Gips Rot I zu beobachten); Querschnitt zeigt gerade Auslöschung. Ferner rhombische Tafeln mit symmetrischer Auslöschung und traubenförmige Aggregate aus Dipyramiden mit durch quadratisches Prisma abgestumpften Ecken. Bei letzteren enthält der Kristall zwölf teilweise gleiche rhombische Flächen, die symmetrisch auslöschen. Die Reaktion gelingt nur bei stärkeren Konzentrationen des Bleisalzes, andernfalls tritt Zersetzung in PbJ_2 und HgJ_2 ein.

2. Eine konz. Lösung von CsCl liefert mit $K_2[HgJ_4]$ ebenfalls gelbgrüne Kristalle von großem Formenreichtum: dicke rechteckige Tafeln und kantige Spindeln mit gerader Auslöschung; Stäbchen, gestreckte Sechsecke, Trapeze, rhomboidale Tafeln mit Walmdach, sämtlich mit schiefer Auslöschung; sehr auffällig sind gleichschenkelig-dreieckige Tafeln mit schiefer Auslöschung (15 bis 25° gegen die Hypotenuse), die anscheinend eine Unterdrückungshalbform von Sechsecken darstellen. Besonders merkwürdig ist, daß die Kristalle mit ihrer Lage auch die Polarisationsfarben verändern und daß

im Auslöschungspunkte nicht restlose Verdunkelung, sondern nur ein tiefes Violett auftritt. Bei Drehung des Objekttisches im Sinne des Uhrzeigers durchlauft der Kristall innerhalb jedes Quadranten die Farbfolge des Spektrums von violett (entsprechend der Auslöschung) über violettrot, braunrot, orange, gelb, grün, blau, violett (= vermuteter Auslöschung). Bei Zusatz von Wasser tritt ebenfalls rasche Zersetzung ein, wobei an Stelle der Kristalle winzige rote HgJ_2-Kristalle entstehen.

3. Wurde bei der eben beschriebenen Reaktion 1 Tröpfchen konz. RbCl-Lösung hinzugefügt, dann verwandelten sich die Cäsium-Quecksilber-Jod-Kristalle in lange flache Nadeln mit schiefen Endkanten (bis 5 mm lang), ebenfalls gelbgrün. Schiefe Auslöschung: 8 bis 10°. RbCl allein reagiert nicht mit $K_2[HgJ_4]$. Möglicherweise läßt sich die Reaktion dahin verwerten, daß Cs und Rb oder beide gleichzeitig durch gegenseitigen Zusatz als Cs-Rb-HgJ_4-Tripelverbindung nachgewiesen werden.

Ausführung des Thalliumnachweises.

Da zur Bildung guter Kristalle eine reichliche Verdünnung erforderlich ist, erfolgt der Nachweis am besten in einem kleinen Becherglas. Ein Tropfen der neutralen oder schwach sauren Lösung (gefalltes Tl_2S ist in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure zu lösen) wird in ein Mikrobecherglaschen von 3 bis 5 ccm Inhalt gegeben, mit 2 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit $K_2[HgJ_4]$-Lösung versetzt, bis die überstehende Lösung einen gelblichen Ton angenommen hat. Zwecks Erzielung gut ausgebildeter Kristalle ist ein größerer Überschuß an Reagens möglichst zu vermeiden. Bei Vorhandensein von Thallium entsteht eine gelblich-orangefarbene Trübung; bei langsamer Abkühlung scheidet sich ein feiner gelber Bodensatz ab. Falls bereits in der Siedehitze starke Niederschlagsbildung eintritt, ist entsprechend zu verdünnen und erneut zu erhitzen. Bei Betrachtung des Niederschlages unter dem Mikroskop sind die beschriebenen gelben quadratischen Prismen, Klötzchen oder Stäbchen, Kreuze, Büschel mit gerader Auslöschung und Additionsfarben (γ-längs) zu erkennen. Bei extrem geringen Mengen Thallium ist die Ausführung der Reaktion auf dem Objektträger vorzuziehen: zu 1 Tropfen Lösung auf dem Objektträger setzt man einen großen Tropfen Wasser zu, erhitzt über der Mikroflamme zum Sieden und trägt mit kleiner Glasfadenöse eine Spur $K_2[HgJ_4]$-Lösung ein. Bei etwa 200facher Vergrößerung läßt sich am Rande des Tropfens die allmähliche Bildung von winzigen gelben Stäbchen (6 bis 12 μ) beobachten, die zwischen gekreuzten Nikols oder im auffallenden Licht gut an ihrem gelben Leuchten zu erkennen sind.[1] Durch das Auftreten von Kristallen mit den beschriebenen Eigenschaften ist das Vorhandensein von Thallium erwiesen. Im Zweifelsfall, z. B. bei schlechter Kristallbildung, kann die endgültige

[1] Bei weiterem Verdunsten des Tropfens erscheinen zuweilen auch schlanke, spitze, uncharakteristische Nadeln (15 bis 25 μ), über deren Natur nichts bekannt ist.

Identifizierung mit Sicherheit spektralanalytisch (grüne Spektrallinie bei 535 $\mu\mu$) erfolgen.

Benötigtes Reagens: 3,3 g Mercurijodid und 2,7 g Kaliumjodid werden in 3 bis 4 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 15 ccm aufgefüllt.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Reaktion zum Nachweis von Thallium beschrieben, bei der Thallium mit $K_2[HgJ_4]$ als orangegelber Niederschlag gefällt wird.

Unter dem Mikroskop: Gelbe Klötzchen oder Stäbchen, Kreuze, Sternchen mit geraden Endflächen und quadratischem Querschnitt (Abb. 1 bis 3). Gerade Auslöschung, Additionsfarben γ-längs.

Kristallsystem: tetragonal; *Grenzkonzentration:* 5 γ Tl 1 ccm; *Erfassungsgrenze:* 0,1 γ Tl.

Die Reaktion scheint innerhalb der Ammonsulfid-, Erdalkali- und Alkaligruppe spezifisch zu sein.

Ag-, Sn(II)-, Pb- und As(III)-Ionen stören.

Ferner werden drei neue, im Laufe dieser Arbeit aufgefundene Reaktionen von Pb-Ion, von CsCl allein und von CsCl + RbCl mit $K_2[HgJ_4]$ kurz beschrieben.

Summary.

A new reaction for the detection of thallium is described, in which the thallium is precipitated by $K_2(HgI_4)$ as an orange-yellow crystalline precipitate. Under the microscope the precipitate is seen to consist of yellow, rectangular or rod-shaped crystals, often grouped together to form crosses or star-shaped clusters (Figs. 1 to 3). The crystals belong to the tetragonal system, exhibit straight extinction, and are optically positive.

Limit of identification, 0,1 γ Tl. *Limiting concentration,* 5 γ Tl per ml. Silver, lead, stannous tin and trivalent arsenic interfere with the reaction, but the elements of the ammonium sulphide group, alkaline earths, and alkalis, do not.

A brief description is also given of three new crystalline compounds discovered in the course of the above work, i. e. the compounds which $K_2(HgI_4)$ forms with lead ions, and with CsCl, and with a mixture of CsCl and RbCl.

Résumé.

L'auteur décrit une nouvelle réaction pour identifier le thallium; celui-ci est précipité au moyen de $K_2(HgI_4)$ en un corps jaune orangé.

Au microscope: Bâtonnets jaunes, croix, petites étoiles avec des surfaces terminales planes et une section quadratique (figures 1—3). Extinction droite.

Système cristallin: Tetragonal; *Limite de sensibilité:* 5 γ Tl/1 cmc; *Limite de perceptibilité:* 0,1 γ Tl; positivement optique.

La réaction semble être spécifique y compris avec les ions des groupes du sulfure d'ammonium, les ions alcalino terreux et les ions alcalins.

Les ions d'Ag, Sn(II), Pb et As(III) gênent.

Plus loin, au cours de ce travail, on décrit brièvement les trois réactions récemment découvertes du ion Pb, de CsCl seul et de CsCl + RbCl avec $K_2(HgI_4)$.

Aus dem Biochemischen Institut der Technischen Hochschule Graz.
Vorstand: Prof. Dr. *F. Fuhrmann.*

Mikroelektrolytische Bestimmungen in kleinen Flüssigkeitsmengen.

Von

J. Donau.

(Eingelangt am 13. Jänner 1939.)

Die bisherigen Methoden zur Bestimmung kleiner Stoffmengen setzten das Vorhandensein verhältnismäßig großer Flüssigkeitsmengen voraus. So werden beispielsweise nach der bekannten *Pregl*schen Arbeitsweise die beiden Elektroden (Netzkathode und Drahtanode) in die in einem gewöhnlichen Reagensrohre befindliche Flüssigkeitsprobe eingetaucht. Während des Stromdurchganges wird die Lösung zum Sieden erhitzt. Zur Vermeidung von Verlusten durch Verspritzen ist ein Innenkühler in das Rohr eingesetzt. Nach Beendigung der Elektrolyse und erfolgter Abkühlung der Flüssigkeit ohne Abschalten des Stromes wird zuerst die Anode, dann sogleich die Kathode aus dem Elektrolysengefäß herausgezogen und letztere nach dem Eintauchen in Wasser, Alkohol und Äther oberhalb der Flamme eines Bunsenbrenners getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Um nun auch mit weit geringeren Flüssigkeitsmengen, gegebenenfalls sogar in einem *einzigen Tropfen,* eine Bestimmung ausführen zu können, hat der Verfasser zwei Verfahren ausgearbeitet, von denen das eine darin besteht, daß die Lösung unter Weglassung jeglicher Gefäße auf die Kathode gebracht wird, die aus einem kurzen Platindraht mit angeschweißtem Platinscheibchen besteht. Als Anode dient gleichfalls ein dünner Platindraht, welcher in den auf der Kathode befindlichen Tropfen eintaucht. Bei dem anderen Verfahren wird die Elektrolyse in einem kleinen Hahnröhrchen vorgenommen, wobei die Elektroden während des Stromdurchganges gewaschen werden können.

Beschreibung der Verfahren.

A.

Apparatur.

Die Apparatur besteht bei dem ersten der genannten Verfahren aus einem halbkreisförmig gebogenen Hartgummistab *A*, an dessen Enden

je eine Doppelklemme drehbar eingeschraubt ist (Abb. 1). Die Stromverbindung wird durch die unteren Klemmen bewirkt (a und a'), während in die oberen Klemmen b und b' die Anode, bzw. die Kathode eingespannt wird.

Die Kathode ist ein ungefähr 3 cm langer, etwa 0,5 mm dicker Platindraht, an dessen Ende ein Platinscheibchen c angeschweißt ist. Der Durchmesser des Scheibchens, das mittels eines Locheisens aus einem etwa 0,1 mm dicken Platinblech ausgestanzt wird, richtet sich nach der Flüssigkeitsmenge, in welcher die Bestimmung vorgenommen werden soll. Es ist daher vorteilhaft, mehrere Kathoden mit verschieden großen Scheibchen vorrätig zu halten. Die Scheibchen erhalten schon durch das Stanzen einen leicht aufgebogenen Rand, wodurch sie das Aussehen sehr flacher Schälchen annehmen. Die Kathode wird waagrecht, mit der erwähnten Konkavseite nach oben, eingespannt. Als Anode dient ein ungefähr gleichlanger, etwas dünnerer Platindraht, der am Ende eine kleine Öse d besitzt. Er wird gleichfalls in waagrechter Richtung eingespannt, und zwar oberhalb der Kathode, so daß die Öse d unmittelbar über das Scheibchen c gelangt.

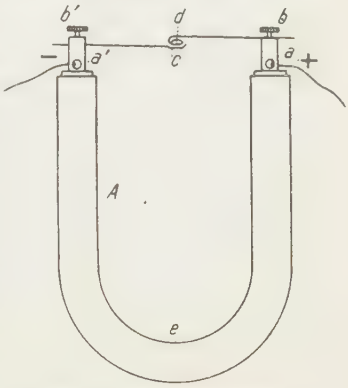


Abb. 1. $^1/_2$ natürlich Größe.

Als Stromquelle verwendet man am besten zwei Akkumulatoren, in deren Stromkreis außer einem Schiebewiderstand ein Milliampèremeter und tunlichst auch ein Stromwender eingeschaltet werden. Der gekrümmte Gummistab A ist bei e drehbar in ein Stativ eingeklemmt.

Arbeitsweise.

Hat man es mit einer *flüssigen* Probe zu tun, so wird sie entweder aus einer Mikrobürette auf die waagrecht eingespannte, austarierte Kathode gebracht oder aus einem Wägefläschchen ausgewogen. Soll die Probe unmittelbar auf der Kathode eingewogen werden, ist die Wägung in der Weise vorzunehmen, daß während ihres Verlaufes Verluste durch Verdunstung nicht eintreten können. Man kann zu diesem Zwecke z. B. die Kathode unter einem auf die Unterlage gut aufgeschliffenen Deckel wägen. Beim Wiedereinspannen der Elektrode muß dann mit entsprechender Vorsicht vorgegangen werden.

Liegt eine feste Substanzprobe vor, so kann man diese nur dann ohne weiteres auf die Kathode bringen, wenn weder das anzuwendende Lösungsmittel das Platin angreift noch Verluste durch Verspritzen bei allfälliger Gasentwicklung zu befürchten sind. Das Lösungsmittel wird mittels eines Tropfröhrchens hinzugefügt und die Lösung gegebenenfalls

durch vorsichtige Annäherung eines Flämmchens erwärmt. Auf diese Weise läßt sich die Lösung auch einengen oder, falls erforderlich, zur Trockne eindunsten.

Nun wird die bei *b* waagrecht eingespannte Anode durch Drehen der Doppelklemme so gestellt, daß die Öse *d* die Flüssigkeit eben berührt. Hierauf stellt man die Stromverbindung her und bringt die Stromstärke durch Einstellen des Schiebewiderstandes auf 2 bis 3 mAmp. Bei dieser geringen Stromwirkung ist ein Verlust durch die aufsteigenden kleinen Gasblasen kaum zu befürchten. Der Strom soll während des Versuches annähernd bei der genannten Stärke erhalten werden. Man kann die Flüssigkeit gegebenenfalls auch erwärmen, was, wie erwähnt, durch Unterstellen eines Flämmchens erfolgt. Um hierbei ein völliges Verdunsten zu verhüten, muß von Zeit zu Zeit Wasser nachgetropft werden.

Wenn nach 10 bis 20 Minuten (je nach der niederzuschlagenden Metallmenge) die Elektrolyse beendet ist, wird nach erfolgter mikrochemischer qualitativer Kontrolle der senkrecht eingespannte Gummistab ungefähr um 45° nach vorne gedreht, worauf die beiden Elektroden unter Stromdurchgang mittels einer Mikro-Spritzflasche solange abgespült werden, bis der Strommesser keinen Strom mehr anzeigt.

Nach Ausschaltung des Stromes wird sodann die Kathode samt der zugehörigen, in den Hartgummistab drehbar eingeschraubten Doppelklemme seitwärts gedreht und die anhängende Flüssigkeit durch Anlegen von Filtrierpapier zunächst oberflächlich abgesaugt. Die noch feuchte Kathode kommt nach der Loslösung von der Klemme behufs Trocknung in einen hohlen, auf etwa 110° erhitzten Aluminiumblock von ungefähr 3 cm innerem Durchmesser. Das Blöckchen, welches auch noch eine seitliche Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers besitzt, wird zweckmäßig mit einem gewöhnlichen Uhrglas bedeckt. Um sich von der erfolgten völligen Trocknung zu überzeugen, hat man nur das Uhrglas gegen ein anderes, kaltes zu vertauschen, welches sich bei noch vorhandener Feuchtigkeit sogleich mit einer leicht wahrnehmbaren Kondenswasserschicht bedeckt.

Die trockene Kathode wird zur Abkühlung in einen Exsiccator gestellt und kann nach Ablauf von 2 bis 3 Minuten bereits gewogen werden. Die Wägung erfolgt auf einer der üblichen Mikrowaagen. Der Verfasser bediente sich bei seinen Versuchen teils der bekannten Mikrowaage von *Kuhlmann*, teils seiner nach dem Prinzip von *Nernst* konstruierten Quarzfadenwaage mit eingebauter Dämpfungsvorrichtung.[1]

In gewissen Fällen ist es geboten, den Niederschlag an der Kathode durch Umkehrung des Stromes wieder in Lösung zu bringen und neuerlich elektrolytisch zu fällen. Man spannt zu diesem Zwecke die gewaschene

[1] *J. Donau*, Mikrochemie **13**, 155 (1933).

Kathode wieder in die entsprechende Klemme ein, tropft mittels eines Röhrchens eine geringe Menge schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers darauf, bringt die Flüssigkeit mit der Anode in Berührung und sendet unter Benutzung des schon erwähnten Stromwenders den Strom in entgegengesetzter Richtung durch. Nach völliger Auflösung des Metallniederschlages an der Kathode wird der Strom abermals gewendet, wodurch der vorher von Verunreinigungen nicht völlig reine Metallniederschlag in befriedigender Reinheit wiedergewonnen wird.

Die Vorteile des vorstehend beschriebenen Verfahrens liegen besonders in der Möglichkeit, die Bestimmungen in sehr kleinen Flüssigkeitsmengen, ja selbst in kleinen Tropfen durchführen zu können. Ferner wird durch die einfache Abspülungsweise der Elektroden während des Stromdurchganges den Verlusten vorgebeugt, die dadurch entstehen könnten, daß beim Herausziehen der Kathode aus dem Elektrolysiergefäß die noch anhaftende saure Flüssigkeit Anteile des gefällten Metalles wieder löst. Das Trocknen der Kathode im geschlossenen Block hat den Vorzug, daß keine Flammengase das ausgeschiedene Metall beeinflussen können.

Die Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens ist überall dort gegeben, wo die in Betracht kommende Flüssigkeitsmenge jene Grenze nicht überschreitet, bei welcher das Fassungsvermögen der Kathode aufhört.

B.

Um aber auch beim Arbeiten mit beliebig großen Flüssigkeitsmengen die Elektroden während des Stromdurchganges waschen zu können, kann man sich in einfacher Weise eines Hahnrohres bedienen, durch welches man die Flüssigkeit nach beendeter Elektrolyse abfließen läßt, während die Elektroden von oben her mittels einer Spritzflasche abgespült werden. Die Ausmaße des Hahnröhrchens sind den in Betracht kommenden Flüssigkeitsmengen anzupassen. Die Proben werden in festem oder flüssigem Zustand eingewogen. Feste Substanzen werden in das schief eingespannte Rohr eingebracht und gegebenenfalls unter Erwärmen durch Annähern eines Flämmchens gelöst. Bei entsprechender Vorsicht läßt sich die Lösung beliebig einengen oder auch zur Trockne verdampfen.

Anstatt des Erwärmens durch die Flamme kann man das in ein kleines Stativ eingespannte Röhrchen auch in einen geheizten Trockenschrank stellen.

Zur Erwärmung der Lösung, besonders während des Stromdurchganges, hat sich eine einfache Vorrichtung bewährt, die aus einer etwa 1 cm dicken Aluminiumplatte besteht, die, mit einem starken, angenieteten Aluminiumstab verbunden, an einem Stativ auf- und abbewegbar ist (vgl. Abb. 2). Die Platte enthält eine konische Bohrung mit seitlicher Öffnung, in welche das Hahnrohr eingestellt werden kann. In der Platte befindet sich

außerdem noch eine seitliche Bohrung (nicht eingezeichnet) zur Aufnahme eines kleinen Thermometers. Um die Platte zu heizen, wird der Zuführungsstab durch Unterstellen eines Bunsenbrenners nach Bedarf erwärmt.

Als Kathode bewährte sich eine dünne Platinspirale, als Anode ein ungefähr 0,1 mm dicker Platindraht, der bis an den Boden des Hahnrohres reicht. Man kann entweder beide Elektroden, die in ein Elektrolysiergestell eingespannt sind, in das senkrecht gestellte Rohr einsenken oder man schmelzt die Anode für dauernd in das Gefäß ein und versenkt dann nur die Kathode.

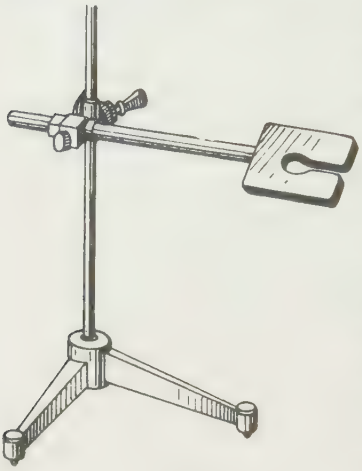


Abb. 2. $^1/_3$ natürliche Größe.

Die Stromstärke wird mittels des Widerstandes auf 4 bis 5 mAmp. erhalten und die Lösung gegebenenfalls auf der vorhin beschriebenen Heizplatte fast bis zum Sieden erhitzt. Bei der angegebenen Stromstärke ist ein Verspritzen der Flüssigkeit nicht zu befürchten. Von Zeit zu Zeit werden sowohl die aus der Lösung herausragenden Elektrodenteile als auch die Glaswand mit heißem Wasser abgespült.

Nach Beendigung des Versuches, der je nach der Menge des zu fällenden Metalles bis zu einer Stunde währt, wird der Hahn während des Stromdurchganges langsam geöffnet, worauf man noch vor dem gänzlichen Abfließen der Flüssigkeit mit Wasser solange nachspült, bis der Strommesser keinen Strom mehr anzeigt.

Sodann wird die austarierte Kathode abgenommen, durch Anlegen eines Filtrierpapieres zunächst von den anhängenden Tropfen befreit und sodann im Aluminiumblöckchen auf die bereits beschriebene Art getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird auf einer der gebräuchlichen Mikrowaagen gewogen. Zur *Reinigung* wird die Kathode in ein mit warmer, mäßig konzentrierter Salpetersäure beschicktes Röhrchen gestellt, nach der Lösung des niedergeschlagenen Metalles gut abgewaschen, getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsiccator auf einer Mikrowaage austariert.

Auch bei diesem Verfahren kann, wie schon angegeben, durch Stromwendung der Metallniederschlag gelöst und neuerlich zur Fällung gebracht werden.[1]

[1] Die Hahnröhrchen können, wie entsprechende Versuche bestätigten, auch zur Behandlung und Filtration kleiner Niederschlagsmengen verwendet werden. Eine ausführliche Beschreibung erfolgt nach Abschluß der diesbezüglichen mikroanalytischen Versuche.

Zusammenfassung.

Es werden zwei Verfahren zur Bestimmung kleiner Stoffmengen in kleinen und kleinsten Flüssigkeitsmengen beschrieben.

Die eine Arbeitsweise gelangt zur Anwendung, wenn die Bestimmung in nur wenig Flüssigkeit, gegebenenfalls sogar nur in einem einzigen Tropfen vorgenommen werden soll. Sie besteht im wesentlichen darin, daß unter Weglassung eines besonderen Elektrolysiergefäßes die zu analysierende Substanz unmittelbar auf die am Ende scheibenförmig erweiterte Kathode gebracht wird, während die Anode von oben her in die Lösung eintaucht. Nach Beendigung der Elektrolyse werden die in einen hufeisenförmig gebogenen Hartgummistab waagrecht eingespannten Elektroden durch Drehung des Stabes in eine schräge Lage gebracht und während des Stromdurchganges abgespült und gewaschen.

Bei der zweiten Arbeitsweise wird die Elektrolyse in einem Hahnrohr vorgenommen, das die Waschung der Elektroden während des Stromdurchganges gestattet. Die Methode ist allgemein anwendbar.

Die hierbei benutzten Waagen waren einerseits die bekannte *Kuhlmann*sche Mikrowaage, anderseits die vom Verfasser nach dem Prinzip der *Nernst*-Waage umgebaute Mikrowaage mit Dämpfungsvorrichtung.

Die bei den vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Analysenergebnisse waren durchaus befriedigend und standen den bei Anwendung anderer Methoden erzielten Resultaten in keiner Weise nach.

Summary.

Two procedures are described for the determination of minute amounts of substance in very small quantities of liquid.

The first method is employed when the determination is to be carried out in an extremely small volume of liquid, possibly only a few drops. The essential feature is the omission of a separate container for the electrolysis, the solution of the substance to be analysed being placed directly on a disc-shaped cathode, the anode dipping into this solution. At the conclusion of the electrolysis, the electrodes, which are fixed into a horseshoe-shaped vulcanite holder, are brought into an inclined position by rotating this latter, and then rinsed without interrupting the passage of the current.

In the second procedure, the electrolysis is carried out in a tube provided with a tap, thus allowing the electrodes to be rinsed without interrupting the passage of the current; the method is of general application.

The balances used were (1) the well-known *Kuhlmann* micro-balance, and (2) a micro-balance on *Nernst*'s principle, modified by the author, and fitted with a damping device.

The analytical results obtained by the above methods were entirely satisfactory, and in no way inferior to those obtained by other procedures.

Résumé.

On décrit deux procédés pour la détermination de petites quantités de substances dans des petites quantités de liquide.

Le premier mode de fonctionnement est employé, si la détermination doit être exécutée dans une quantité très petite de liquide, peut être dans une seule goutte. L'essentiel de la méthode est, qu'on met la substance à essayer directement sur la cathode, formée en disque au bout, sans employant un électrolyseur, tandis que l'anode plonge d'en haut dans la solution. Après avoir fini l'électrolyse on tourne les électrodes, qui sont tendues dans une baguette de caoutchouc vulcanisé formée en U, du niveau dans une direction oblique et on rince et lave, laissant traverser le courant.

Le deuxième mode de fonctionnement se sert pour l'électrolyse d'un tube, muni d'un robinet, qui permet de laver les électrodes, le courant parcourant. La méthode est applicable généralement.

Les balances y employées étaient d'une part la micro-balance bien connue de *Kuhlmann*, d'autre part une balance, dont la construction était changée après le principe de *Nernst*.

Les résultats des analyses, obtenus par les méthodes décrites ci-dessus, étaient parfaitement satisfaisants et étaient équivalents aux résultats obtenus en appliquant d'autres méthodes.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.
Vorstand: Prof. Dr. *L. Kofler.*

Mikroskopische Untersuchungen an polymorphen Substanzen.

II. Mitteilung.

Von

E. Lindpaintner.

(Mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.)

(Eingelangt am 8. Februar 1939.)

In der I. Mitteilung[1] wurde darauf hingewiesen, daß man bei Bestimmungen des Mikroschmelzpunktes von organischen Substanzen, wie sie am hiesigen Institut zum Zweck einer einfach durchzuführenden Charakterisierung und Identifizierung organischer Substanzen vorgenommen werden, immer wieder auf neue Modifikationen von Stoffen stößt, bei denen Polymorphie bisher nicht oder nur teilweise bekannt war. Die Kenntnis dieser spontan und ohne Anwendung besonderer Kunstgriffe auftretenden Modifikationen unterstützt die mikroskopische Diagnose und schützt vor Irrtümern. Die Arbeitsweise wurde genau beschrieben.

Die nun inzwischen weitergeführten Untersuchungen haben eine Fülle neuer, bisher noch nicht bekannter polymorpher Formen ergeben. Von 104 auf ihren Mikroschmelzpunkt untersuchten Substanzen wurden bereits bei der beschriebenen Arbeitsweise 23 als polymorph befunden. Polymorphie ist zwar bereits bei vielen organischen Substanzen beobachtet worden, trotzdem wird sie aber noch immer als eine verhältnismäßig selten auftretende Erscheinung bezeichnet und bei den verschiedenen als polymorph bekannten Substanzen als Besonderheit registriert. Soweit die laufenden Untersuchungen nun bisher gezeigt haben, trifft dies keineswegs zu; die *Polymorphie* scheint vielmehr in der organischen Chemie außerordentlich *weit verbreitet* zu sein.

Das Hauptinteresse an dieser Tatsache nimmt wohl der Physikochemiker bzw. der Physiker; denn das Vorhandensein eines möglichst großen und umfassenden Forschungsmaterials ist für ihn wichtig, um die vielen Fragen zu klären, die gerade auf dem Gebiete der Polymorphie noch der Lösung harren. Den Analytiker interessiert die Polymorphie aber nur

[1] *L. Kofler* und *E. Lindpaintner,* Mikrochemie **24**, 43 (1938).

insofern, als sie ihm zur Identifizierung von organischen Körpern nützlich ist oder ihre Unkenntnis Anlaß zu Irrtümern sein könnte. Durch die Schaffung eines großen Forschungsmaterials kann er aber dem Physikochemiker viel Sucharbeit abnehmen.

Es soll nun nochmals darauf hingewiesen werden, daß die *mikroskopische Arbeitsweise* bei der Untersuchung polymorpher Substanzen geradezu *unersetzlich* ist. Es ist nicht nur die Gefahr einer Störung der Beobachtung durch unerwünschte Vorgänge um so kleiner, je geringer die Substanzmenge ist, mit der man noch arbeiten kann, sondern es lassen sich häufig die zu makroskopischem Arbeiten nötigen größeren Mengen einer Modifikation einfach nicht *keimfrei* herstellen. Dies ist beispielsweise der Fall bei Modifikationen, die nur durch Sublimation und nur neben stabileren Kristallen entstehen. In solchen Fällen zeigt sich die Überlegenheit der mikroskopischen Arbeitsweise gegenüber allen makroskopischen Methoden besonders deutlich.

Ein weiterer Vorteil ist der, daß sich alle Beobachtungen auf einfachste Weise zwischen *gekreuzten Nikols* vornehmen lassen. Die Unterschiede in der Kristallstruktur und die Umwandlungsvorgänge treten hierdurch noch deutlicher zutage als allein schon durch die Vergrößerung, so daß sie der Beobachtung noch weniger leicht entgehen können.

Bezüglich der Gewinnung instabiler Modifikationen von monotropen Substanzen — und mit solchen haben wir es ja fast ausschließlich bei polymorph organischen Substanzen zu tun — durch *Sublimation* wäre noch folgendes zu sagen:

Bei polymorphen Körpern hat stets die stabile Form den niedrigsten Dampfdruck. Um also möglichst reine Sublimate der *stabilen* Form zu gewinnen, empfiehlt es sich im allgemeinen, bei entsprechender Temperatur unter *vermindertem* Druck zu arbeiten; denn die stabile Form schlägt sich noch nieder, wenn die instabile bereits verdampft. Aus diesem Grunde ist aber anderseits der Versuch, Sublimate *instabiler* Formen zu erhalten, gewöhnlich beim Arbeiten unter *normalem* Druck aussichtsreicher. Dabei soll die *Sublimationsdauer* möglichst *kurz* gehalten werden, um die Gefahr einer Umwandlung zu verringern. Die günstigste Temperatur zur Erlangung instabiler Sublimate einer bestimmten Substanz kann nur durch Versuche ermittelt werden. Hier haben alle theoretischen Überlegungen, wie man sie etwa aus der *Ostwald*schen Stufenregel ableiten könnte, versagt. Jedenfalls lassen sich für die Gewinnung metastabiler Sublimate keine allgemein gültigen Regeln aufstellen und die obigen Angaben sollen nur ungefähre Anhaltspunkte sein.

Die zur Gewinnung von Mikrosublimaten übliche Arbeitsweise ist von *R. Fischer*[1] eingehend beschrieben worden.

[1] *R. Fischer*, Mikrochemie **15**, 247 (1934).

Die *Umwandlung* macht sich an metastabilen Sublimaten meist durch eine eigenartige Veränderung bemerkbar. Es sieht so aus, als ob der Kristall von einem Schleier überzogen würde. Dabei geht er meist in ein kleinkristallinisches Gefüge über, behält aber vorderhand seinen äußeren Habitus bei. Erst bei Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt bilden sich dann Auswüchse, die den Neurichtungen des Kristalls entsprechen.

Am besten lassen sich die *Umwandlungsvorgänge* am erstarrten Schmelztropfen beobachten. Sie weisen nun bei verschiedenen Substanzen eine außerordentliche Mannigfaltigkeit auf, sowohl was die Schnelligkeit und die Temperatur als insbesondere was die Ausbreitungsform der Umwandlung anlangt. Diese Ausbreitungsform zeigt eine ganz besondere Vielfalt der Erscheinungen. Jedoch lassen sich, wie bereits in der I. Mitteilung beschrieben, zwei große *Umwandlungstypen* herausheben: Entweder schreitet die Umwandlung büschel- oder fächerförmig durch die Kristallmasse fort, oder sie breitet sich mit scharfen, in die Kristallmasse vorwachsenden Kanten aus. Der Unterschied ist der, daß der erste Typus kleinkristallinische Aggregate der neuen Modifikation hinterläßt, während der zweite Umwandlungstypus die ursprüngliche Kristallmasse in das neue Kristallgitter gleich unter Bildung größerer einheitlicher Kristalle einfügt. Der Unterschied ist natürlich kein absoluter, weil er ja nur durch die verschiedene Größe der neu gebildeten Einzelkristalle zum Ausdruck kommt. So ist es auch verständlich, daß z. B. eine Umwandlung, die normalerweise den Verlauf des ersten Typus zeigt, in den zweiten Typus übergehen kann, wenn sie künstlich bei einer Temperatur herbeigeführt wird, bei der sie normalerweise schon längst beendigt wäre. In einfacher Weise läßt sich diese Beobachtung machen, indem man ein geeignetes Präparat auf den heißen Schmelzpunktsapparat bringt, und zwar muß seine Temperatur die normale Umwandlungstemperatur des Präparates je nach den eben vorliegenden Verhältnissen um etwa 20 bis 100° überschreiten. Die Unterscheidung dieser beiden Umwandlungstypen ist aber trotzdem von einiger Bedeutung, weil bei normalem Erhitzen und unter normalen Bedingungen die Umwandlung doch bei einigermaßen konstanten Temperaturen innerhalb einer Grenze von etwa 5 bis 10° einsetzt und dann immer den gleichen Typus zeigt. Die Temperaturangaben über die Metastabilitätsgrenzen bei den einzelnen untersuchten Substanzen sind also nur ungefähre Anhaltspunkte dafür, bei welcher Temperatur man voraussichtlich bei normalem Anheizen des Präparates eine erkennbare Umwandlung zu erwarten hat. Unter „erkennbarer Umwandlung" verstehe ich, daß das Auge bei der angewandten Vergrößerung des Objektes den Eindruck einer fortschreitenden Veränderung hat. Daß die Umwandlung auch schon bei tieferen Temperaturen vor sich geht und auch bei längerer Beobachtung am Überschreiten von Marken festgestellt werden kann, ist selbstverständlich.

Es handelt sich also immer nur um ziemlich differierende *Umwandlungstemperaturen*, nie um scharfe *Umwandlungspunkte*. Von solchen kann bei monotropen Substanzen überhaupt kaum gesprochen werden, da sie ja bei diesen im Bereich der flüssigen Phase liegen würden. Theoretisch müßte sich der Umwandlungspunkt allerdings durch gewaltige Drucksteigerung erreichen lassen, da dann die monotrope in die enantiotrope Form übergehen würde, vorausgesetzt, daß das Volumen der Modifikationen beim Schmelzen zunimmt; denn nur dann steigt der Schmelzpunkt bei Anwendung von Druck. Aber auch dem tatsächlich unter normalen Umständen bestehenden *Umwandlungspunkt enantiotroper* Formen kommt nur insofern eine Bedeutung zu, als er die Grenze zwischen den unbedingten Beständigkeitsgebieten der einzelnen Modifikationen darstellt. Denn er läßt sich leicht nach beiden Richtungen überschreiten, was ja einerseits die Existenz monotroper Modifikationen, anderseits die Schmelzpunktsbestimmung der bei ihrem Schmelzpunkt metastabilen enantiotropen Formen ermöglicht. Ihr Schmelzpunkt liegt natürlich stets *niedriger* als der der stabileren. Dies sei deshalb ausdrücklich betont, weil sich in der Literatur auch gegenteilige, falsche Angaben finden.

Besonderer Teil.

Benzoesäurephenylester.

Modifikation	Schmelzpunkt	Entsteht
I	69°	aus Schmelzen; aus II u. III; durch Sublimation.
II	56,5°	aus Schmelzen; aus III.
III	51 bis 52°	aus Schmelzen.

Gut ausgebildete *stabile* Kristalle lassen sich durch Sublimation bei normalem Druck oder im Vakuum bei etwa 60 bis 70° und einigen Millimetern Sublimationsabstand neben zahlreichen Kondensationströpfchen gewinnen. Die stabilen Sublimate haben breitstengelige oder kurzprismatische Form. Auch beim starken Abkühlen der Schmelze entsteht Modifikation I in Form von pelzartigen oder feinstrahligen Kristallmassen. Außerdem bildet sie sich noch durch Umwandlung aus den beiden instabilen Modifikationen. Die stabile Form schmilzt bei 69°. Aus dem Gleichgewicht[1] wachsen die Restkristalle zu schwach schiefwinkeligen Stengeln heran.

Die beiden *instabilen* Modifikationen lassen sich nur durch starkes Abkühlen aus der Schmelze gewinnen. Durch Sublimation konnten sie nicht hergestellt werden. Sie kommen häufig zusammen in demselben erstarrten Schmelztropfen vor und sind nebeneinander ziemlich beständig.

[1] *L. Kofler* und *E. Lindpaintner*, Mikrochemie **24**, 46 (1938).

Erst bei Temperaturen oberhalb etwa 48° setzt eine deutliche Umwandlung der Modifikation III in Modifikation II ein.

Modifikation II bildet verfilzte, sphärolithische Gebilde. Sie schmilzt bei 56,5°. Die Restkristalle wachsen zu rechteckigen Blättchen oder zu Balken mit dachförmig abgeschrägten Basen heran.

Modifikation III besteht aus feinnadeligen, oft rhythmisch gebänderten Sphärolithen, die bei 51 bis 52° schmelzen und aus dem Gleichgewicht exakte rechteckige Blättchen liefern.

Die Umwandlung der beiden instabilen in die stabile Form geht bereits bei Zimmertemperatur vor sich, und zwar spontan oder durch Impfung. Bei Zimmertemperatur verläuft sie noch büschelförmig, bei Temperaturen oberhalb etwa 35° bereits balkig. In größeren Schmelztropfen entstehen stabile und instabile Formen häufig nebeneinander von verschiedenen Kristallisationszentren aus.

Im Schrifttum wird der Schmelzpunkt des Benzoesäurephenylesters mit 66° und 70,5 bis 71,5° angegeben. Die Polymorphie war nicht bekannt.

Benzoyl-l-ecgonin.

Fp. etwa 202 bis 203°. Ab ungefähr 175° treten Sublimate in Form rechteckiger Täfelchen, kurzprismatischer Kristalle und Tröpfchen auf. Aus den Restkristallen entstehen ebenfalls rechteckige Blättchen und stengelige schiefwinkelige Formen. Die Schmelze zersetzt sich bereits bei der Temperatur des Schmelzpunktes. Auch die feste Substanz hält ein längeres Erhitzen auf Temperaturen um 200° nicht aus. Das Gleichgewicht läßt sich also nicht einstellen. In der erstarrten Schmelze und in Sublimaten finden sich neben dieser stabilen Modifikation I noch drei metastabile Modifikationen:

Modifikation	Schmelzpunkt ca.	Entsteht
I	202 bis 203°	aus Schmelzen; Modif. II, III; durch Sublimation.
II	179 bis 181°	aus Schmelzen; Modif. IV u. III; durch Sublimation.
III	130 bis 135°	aus Schmelzen; Modif. IV.
IV	100 bis 105°	aus Schmelzen.

Da, wie bereits gesagt, vollkommen unzersetzte Schmelzen nicht hergestellt werden können, zeigen jene Kristalle, die aus Schmelzen gewonnen werden, unscharfe Schmelzpunkte und Schmelzpunktsdepressionen. Daher konnten für jene Modifikationen, die nur in Schmelzen auftreten, auch nur ungenaue Schmelzpunkte ermittelt werden. Aus demselben Grund ist auch das Erfassen und Auseinanderhalten der einzelnen Modifikationen schwierig.

Die Kristallisationszentren sämtlicher Modifikationen wachsen bei Zimmertemperatur nur sehr langsam an, so daß die Schmelztropfen auch nach tagelangem Liegen bei Zimmertemperatur gewöhnlich noch nicht

vollständig erstarrt sind. In frischen Schmelzen erfolgt die Bildung von Kristallisationszentren innerhalb einiger Sekunden nach Entfernen des Präparates vom Heiztisch, bei gealterten Schmelzen kann dies aber auch stundenlang dauern.

Zentren der Modifikation II und III konnten nur randständig beobachtet werden, solche der Modifikation II und I auch innerhalb der Schmelze. Deutlich merkbares Wachstum setzt bei neuerlichem Erwärmen des Präparates ein, und zwar bei Modifikation IV ab etwa 50 bis 60°, bei Modifikation III ab etwa 35°, bei Modifikation II ab etwa 70° und bei Modifikation I ab etwa 80 bis 90°.

Großflächiges Wachstum zeigen Modifikation I, III und IV, während Modifikation II Sphärolithe aus zarten Fasern bildet. Entsteht Modifikation II aus eigenen Zentren, so sind die Fasern stets verdrillt, wodurch die Kristallmasse rhythmisch gebändert erscheint. Entsteht sie jedoch durch Ablösung aus Modifikation IV oder III, so kann diese Faserdrillung fehlen. Sämtliche beobachtete Umwandlungen gehören dem mit scharfen Kanten fortschreitenden Typus an. Der Beginn der Umwandlungen erfolgte bei den einzelnen Versuchen bei stark differierenden Temperaturen.

Modifikation IV wächst nur bei etwa 70° und entsteht nur in gealterten Schmelzen. Bei dieser Temperatur wird sie an ihrer Wachstumsfront von Modifikation II abgelöst, die nun ihrerseits in die Restschmelze ausstrahlt. Auf gleiche Weise wird auch Modifikation III von Modifikation II abgelöst, jedoch schon bei etwa 65°. Dabei scheinen Modifikation IV und II und auch Modifikation III und II nebeneinander beständig zu sein, wenigstens konnte ihre Umwandlung in II nicht festgestellt werden. Bei Modifikation IV scheint auch die Umwandlung zu I auszubleiben, wohl aber erfolgt stets eine ungefähr zwischen 60 und 90° von meist vielen Zentren aus einsetzende Umwandlung zu III. Oft hat man allerdings den Eindruck, als ob dieser Vorgang gar keine Umwandlung wäre, sondern als ob vor dem sich plötzlich bildenden Kristall von Modifikation III die ihn umgebende Modifikation zurückweichen und proportional seinem Wachstum abschmelzen würde. Modifikation III bildet mosaikartige Aggregate mannigfach geformter Blättchen. Sie entsteht entweder direkt aus der Schmelze oder auf Grundlage der Modifikation IV. Die Umwandlung zu Modifikation I beginnt spontan oder durch Berührung zwischen etwa 110 und 120°.

Modifikation II schließlich entsteht, wie bereits beschrieben, aus eigenen Kristallisationszentren oder durch Ablösung der Modifikation III und IV. Ferner kann sie durch Sublimation im Vakuum bei etwa 180°, 3 mm Sublimationsabstand und kurzer, etwa 1 bis 5 Minuten langer Sublimationsdauer neben den stets entstehenden stabilen Kristallen gewonnen werden. Sie bildet strauchförmige Aggregate von bandartigen, aus lauter zarten Rechtecken zusammengesetzten Kristallen. Diese

Segmentierung tritt auch bei den Sphärolithen der Modifikation II nach längerem Liegen auf, indem sich in ziemlich regelmäßigen Abständen konzentrische, sehr exakte Sprünge bilden, so daß ein solcher Sphärolith einer Zielscheibe ähnelt (s. Abb. 1). Die einzelnen Rechtecke der durch Sublimation gewonnenen Kristalle von Modifikation II zeigen außerdem noch zahlreiche feine Quer- und Längsrisse. Bei diesen Sublimaten tritt die Umwandlung, die die Kristalle einem Schatten gleich durchzieht, ungefähr zwischen 130 und 165° ein, während sie bei den Sphärolithen schon bei etwa 90°, meist erst bei 120° von vielen Zentren aus erfolgen kann. Durch rasches Erhitzen ließ sich bei beiden Formen der Schmelzpunkt feststellen. Der gleiche Schmelzpunkt ist auch das Hauptkriterium dafür, daß es sich um dieselbe Modifikation handelt. Diese strauchförmigen Aggregate von Modifikation II sind nicht zu verwechseln mit den bei gleichen Sublimationsbedingungen entstehenden derberen und hellen gefiederten Aggregaten von spießförmigen Kristallen, die stabil sind. Bei längerer Sublimationsdauer werden alle eventuell entstandenen instabilen Kristalle von stabilen ersetzt. Restkristalle der Modifikation II wachsen zu exakten stengelförmigen Kristallen mit schrägen oder dachförmigen Basen heran.

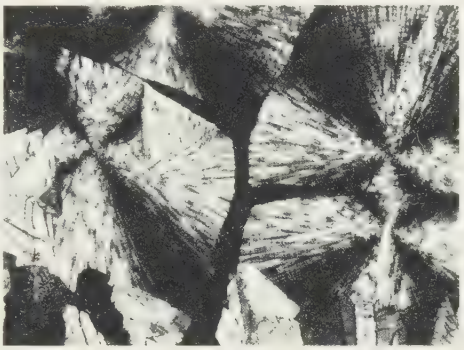


Abb. 1. Benzoyl-l-ecgonin. Sphärolithen der Modifikation II, unten und links bereits in stabile Form umgewandelt. Vergr. 120fach.

Die Bildungsweise der stabilen Modifikation I geht aus dem bereits Beschriebenen hervor.

Abb. 1 zeigt ein Präparat mit Sphärolithen der Modifikation II im Stadium der Umwandlung in die stabile Form. Die kantigen Tafeln stellen die bereits in die stabile Form übergegangenen Gebiete dar. (Zwischen gekreuzten Nikols.)

Im Schrifttum wird der Schmelzpunkt des Benzoylecgonins mit 195° angegeben. Diese Angabe ist unrichtig.

Chinizarin.

Die beiden aufgefundenen Modifikationen[1] stehen zueinander im Verhältnis der *Enantiotropie*.

[1] Auf eine rote und gelbe Modifikation des Chinizarins war bei ähnlichen Untersuchungen am hiesigen Institut bereits Herr *K. Pirchan* gestoßen. Auf Grund seiner unveröffentlichten Beobachtungen wurde die Substanz nunmehr einer näheren Untersuchung unterzogen.

Modifikation	Fp.	Farbe	Beständigkeit	Entsteht
I	195°	orange	stabil unterhalb etwa 176°	durch Sublimation; aus der Schmelze
II	201°	dunkelrot	stabil oberhalb etwa 182°	

Beide Modifikationen können durch Sublimation sowohl bei normalem als auch bei vermindertem Druck bei Temperaturen zwischen etwa 105 und 190° gewonnen werden. Die orangefarbene Modifikation tritt hierbei entweder in rechteckigen und quadratischen Blättchen oder in kurzprismatischen Kristallen auf. Die rote Modifikation bildet spießförmige oder ebenfalls kurzprismatische Sublimate.

Aus der Schmelze entsteht bei langsamem Abkühlen stets ab etwa 195° die rote Form, die großflächige, fast strukturlose Kristallscheiben bildet. Auch bei raschem Abkühlen tritt fast immer zuerst die rote Form auf, in sehr kleinen Schmelztropfen kann jedoch starke Schmelzunterkühlung und dann unmittelbares Auskristallisieren der gelben Modifikation zustandekommen.

Beide Modifikationen zeigen weitgehende Metastabilität. So kann unter günstigen Umständen sogar das Gleichgewicht der gelben Form bei 195° eingestellt werden. Die Restkristalle wachsen zu gut ausgebildeten prismatischen, schiefwinkeligen Kristallen heran. Die rote Form schmilzt bei 201° und liefert im Gleichgewicht rautenförmige Blättchen oder spindelförmig prismatische Kristalle.

Zwischen ungefähr 176 und 182° sind beide Modifikationen selbst in innigster Berührung in demselben Schmelztropfen nebeneinander beständig. Oberhalb 182° tritt von vielen Umwandlungszentren aus rasch totale Umwandlung in die rote Form, unterhalb 176° wieder rasche Rückverwandlung in die gelbe Form ein. Der Umwandlungspunkt muß also innerhalb dieses Temperaturgebietes liegen. Durch sehr langes Konstanthalten bei dieser Temperatur ließe sich dieses Temperaturgebiet vielleicht noch weiter einengen und eine etwas genauere Bestimmung des Umwandlungspunktes vornehmen.

Obwohl Chinizarin eine gut bekannte Verbindung ist und bereits mehrmals Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen war, war die Enantiotropie dieses Stoffes bisher unbekannt. Dabei sind die Enantiotropieerscheinungen derart in die Augen fallend, daß sie auch bei jeder Schmelzpunktsbestimmung im Röhrchen leicht zu beobachten sind. Zur *Demonstration der Enantiotropie* ist das Chinizarin hervorragend geeignet, besser als das hierzu viel verwendete Quecksilberjodid, schon aus dem Grunde, weil sich am Chinizarin auch die Schmelzvorgänge und die Änderungen der Umwandlungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen gut zeigen lassen.

Die Schmelzpunktsangaben in der Literatur schwanken zwischen 192 und 202°.

Chrysophansäure.

Außer der bei 195° schmelzenden *stabilen* Modifikation konnte noch die Existenz einer *instabilen* bei 190° schmelzenden Form nachgewiesen werden. Beide Modifikationen lassen sich sowohl aus der Schmelze als auch durch Sublimation herstellen. Die Substanz sublimiert ab etwa 110°, und zwar entstehen unregelmäßig ausgebildete viereckige Blättchen, Spieße oder Nadeln. Die Spieße und Nadeln sind instabil. Bei Erhitzung über etwa 150° verdampfen sie zum größten Teil ziemlich rasch oder wandeln sich in die stabile Form um. Einige wenige können besonders bei raschem Erhitzen bei 190° zum Schmelzen gebracht werden. Die Blättchen sind stabil und schmelzen bei 195°.

Beim Abkühlen der Schmelze entstehen nebeneinander schöne, teils stabile, teils instabile Sphärolithen. Die instabilen Kristallisate sind leicht an ihrer bedeutend stärkeren Gelbfärbung und der sternartigen Anordnung der Kristallstrahlen zu erkennen. Beim Erhitzen setzt ab ungefähr 170° teils spontan, teils von angrenzenden stabilen Kristallmassen aus eine Umwandlung ein. Jedoch läßt sich bei raschem Arbeiten und Vermeidung zu starker Kühlung der Schmelzpunkt der instabilen Form feststellen. Bei raschem Abkühlen entstehen neben den bereits beschriebenen sphärolithischen Gebilden stark lichtundurchlässige Zonen, die beim Erhitzen keine Veränderung zeigen und ebenfalls bei 195° schmelzen. Sie müssen demnach ebenfalls stabil sein. Aus dem Gleichgewicht bildet die stabile Form spießförmige, blättchenförmige oder lappige, die instabile Form nur spießförmige Kristallaggregate, die sämtlich sehr ungenaue Konturen haben. Die Schmelzpunktsangaben in der Literatur schwanken zwischen 190 und 196°.

Cumarin.[1]

Bereits vor einigen Jahren wurde bei Untersuchungen über den mikrochemischen Nachweis des Cumarins in Pflanzen und Drogen von *A. Kofler* und *J. Geyr*[2] neben der stabilen auch eine instabile Modifikation des Cumarins aufgefunden. Außer diesen beiden Modifikationen konnte nunmehr noch eine dritte festgestellt werden, so daß sich folgendes Bild ergibt:

Modifikation	Fp.	Entsteht
I	68,5°	durch Sublimation; aus II und III.
II	64,5°	durch Sublimation; aus Schmelzen; aus III.
III	55°	durch Sublimation; aus Schmelzen.

[1] Die neuerliche Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn *F. Reimers*, Kopenhagen, der die Existenz einer dritten Modifikation beobachtet hatte, vorgenommen.

[2] *A. Kofler* und *J. Geyr*, Mikrochemie **15**, 68 (1934).

Durch Sublimation lassen sich alle drei Modifikationen gewinnen, und zwar sowohl im Vakuum als auch bei normalem Druck. Herstellungsvorschriften für eine bestimmte Modifikation lassen sich nicht geben. Am besten wählt man Temperaturen von rund 60°, Vakuum, Kühlung und Sublimationsabstände von etwa 2 bis 4 mm.

Die *stabile* Form schmilzt bei 68,5°. Ihre Sublimate haben kurzprismatische und körnige Form. Aus dem Gleichgewicht entstehen dreieckige oder rechteckige Blättchen oder kurzprismatische Kristalle. Beim Erstarren der Schmelze scheint Modifikation I primär nicht aufzutreten, sondern erst durch Umwandlung aus Modifikation II bzw. III.

Modifikation II schmilzt bei 64,5°, die Sublimate zeigen zumeist die Form rhomboidischer Blättchen. Beim Abkühlen der Schmelze tritt sie zuweilen in feinstrahligen, verdrillt nadeligen Sphärolithen auf. Gewöhnlich bildet sie sich jedoch auf Grundlage der Modifikation III in Form lichtundurchlässiger, pelzartiger Kristallmassen. In diesem Fall erfolgt die Umwandlung praktisch gleichzeitig mit der Bildung der Modifikation III. Ist Modifikation III jedoch einmal ausgebildet, so geht die Umwandlung weit langsamer vor sich. Gegenüber der stabilen Form zeigt Modifikation II ziemlich große Beständigkeit. Die Umwandlung verläuft auch bei der Schmelztemperatur verhältnismäßig langsam und breitet sich balkig und plattenförmig aus. Während die primär zu Modifikation II erstarrte Schmelze verhältnismäßig frei von stabilen Keimen ist, sind solche in den durch Umwandlung aus Modifikation III entstandenen Kristallisaten der Modifikation II massenhaft vorhanden. Die Ausbreitung dieser Umwandlungszentren geht bereits bei Zimmertemperatur vor sich. Hierdurch geht die lichtundurchlässige Kristallmasse in ein krümelig zusammengesetztes Kristallaggregat über und wird wieder stark aufgehellt. Aus dem Gleichgewicht von Modifikation II entstehen langprismatische Kristalle mit stumpfdachförmigen Basen.

Modifikation III erhält man vereinzelt in Sublimaten in Form rechteckiger heller Kristallblättchen. Aus der Schmelze entsteht sie in Form grobstrahliger Sphärolithe. Im Gleichgewicht liefert sie exakte rechteckige Blättchen und zuweilen breitstengelige Kristalle mit dachförmigen Enden. Die Umwandlung in Modifikation II verläuft bereits bei Zimmertemperatur ziemlich rasch büschelförmig.

Gallussäure.

Außer der *stabilen Form*, die bei etwa 258 bis 265° schmilzt, wurde noch eine *instabile* bei ungefähr 225 bis 230° schmelzende Modifikation festgestellt. Beide Formen wurden durch Sublimation gewonnen. Die Schmelze konnte wegen ihrer starken Zersetzung zu Polymorphieunter-

suchungen nicht herangezogen werden. Beide Formen treten bei Sublimation unter normalem Druck ab etwa 210° auf. Die stabilen Sublimate bestehen aus stengeligen, spießförmigen und langprismatischen, die instabilen aus kurzprismatischen und körnigen Kristallen. In der Umgebung der stabilen Sublimate verdampfen die instabilen sehr rasch. Zum Großteil verfallen sie auch schon vor ihrem Schmelzpunkt der Umwandlung in die stabile Form, wobei ihre Neurichtung deutlich zum Ausdruck kommt. Die Umwandlung erfolgt teils spontan, teils durch Berührung mit den rasch anwachsenden stabilen Kristallen. Aus diesen Gründen ist das Schmelzen der instabilen Sublimate nur bei sehr raschem Erhitzen zu beobachten. Die stabilen Kristalle schmelzen unter stürmischer Gasentwicklung und starker Braunfärbung. Die Schmelzpunktsangaben des Schrifttums bewegen sich zwischen 222 und 240°.

Hydrochinon.

Fp. 172,5°. Ab etwa 95° treten stengelige und vereinzelte rautenförmige Sublimate auf. Die Restkristalle wachsen zu stengeligen Formen heran. Die Schmelze erstarrt zu hellen Kristallscheiben ohne charakteristische Zeichnung. Im Schrifttum findet man Schmelzpunktsangaben zwischen 169 und 173°.

Es ist bereits bekannt,[1] daß die stengeligen Kristalle die stabile Form, die rautenförmigen eine metastabile Modifikation des Hydrochinons darstellen. Der eigenartige, bisher noch nicht beobachtete Umwandlungsmechanismus ist jedoch wert, beschrieben zu werden.

Beide Formen sind durch *Sublimation* leicht zu erhalten. Reine Sublimate der instabilen Form erhält man bei ungefähr 125° im Vakuum bei einem Sublimationsabstand von etwa 3 mm, reine Sublimate der stabilen bei ungefähr 155° unter sonst gleichen Bedingungen. Beide Modifikationen haben denselben Schmelzpunkt, woraus die verhältnismäßig große Beständigkeit der rautenförmigen Kristalle erklärlich ist. Tritt eine Umwandlung ein, so erfolgt sie bei Temperaturen zwischen ungefähr 140 und 170°, und zwar meist durch Berührung mit stabilen Kristallen. Die stabilen Kristalle wachsen nämlich ab etwa 140° stark auf Kosten der Rauten. Erreichen sie die Rauten schließlich und erfolgt die Berührung, so wachsen sie schnell durch die Rauten hindurch. Nun breitet sich von der Durchwachsungsstelle aus die Umwandlung gewöhnlich seitlich langsam über die ganze Raute aus. Häufig bleibt die Umwandlung aber auch mit der Durchwachsung stehen und die seitliche Ausbreitung unterbleibt, so daß stabile und metastabile Form in innigster Berührung miteinander schmelzen.

---

[1] *P. Groth*, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie. München und Berlin 1921.

Abb. 2 zeigt ein Sublimat mit rautenförmigen metastabilen und stengeligen stabilen Kristallen. Abb. 3 zeigt dasselbe Sublimat nach Erhitzen auf 160°. Der stabile Kristall in der Mitte des Bildes hat die Raute durchwachsen und ist im Begriff, sie auch nach den Seiten hin umzuwandeln, ebenso der stabile Kristall links die Raute links. Ferner sieht man, daß

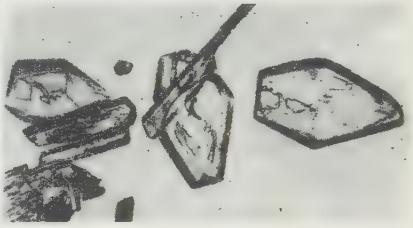


Abb. 2 und 3. Hydrochinon. Sublimate mit Umwandlungen.

Rautenförmige metastabile und stengelige stabile Sublimate. Vergr. 120fach.

Dasselbe Präparat nach Erhitzen auf 160°. Vergr. 120fach.

die Rauten durch Absublimation zugunsten der Stengel einen Substanzverlust erlitten haben. In der Ecke links unten sieht man noch einen Teil einer bereits vollkommen in die stabile Form übergeführten Raute.

Morphinhydrochlorid.

Außer der *stabilen* bei etwa 295 bis 300° schmelzenden Form wurde noch eine *instabile*, die bei etwa 280 bis 284° schmilzt, aufgefunden. Bemerkenswert ist dieser Fall von Polymorphie, weil es sich um das Salz eines als polymorph bekannten Körpers, des Morphins,[1] handelt.

Beim Erhitzen von Morphinum hydrochloricum bilden sich ab etwa 210° kleine kurzprismatische Sublimate, die der stabilen Form entsprechen. Diese Kristalle färben sich ab ungefähr 245° braun und verkohlen bei vorschriftsmäßiger Temperatursteigerung, ohne zu schmelzen. Erhitzt man jedoch rasch und bremst erst bei etwa 290° ab, so erweicht bei ungefähr 295 bis 300° die bereits schwarzbraune Masse zu einem teerartigen Produkt.

Bei etwa 220°, normalem Druck und 1 mm Sublimationsabstand bilden sich neben den kurzprismatischen auch spießförmige und stengelige, meist zu mehreren sternförmig zusammengelagerte Kristalle, die der zweiten Modifikation entsprechen. Meist setzt bei ungefähr 240° unter büschelförmigem Auswachsen dieser Kristalle eine Metamorphose in kleinkristallinische Aggregate der bei etwa 295° schmelzenden Form ein. Bei Steigern der Temperatur auf ungefähr 260° gehen diese klein-

[1] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharm. Ges. **271**, 347 (1933).

kristallinischen Aggregate in Kristalldrusen oder körnige Einzelkristalle über. Tritt keine Umwandlung ein, so verdampfen sie ab etwa 260° rasch zugunsten der stabilen Kristalle. In der Literatur findet sich keine Schmelzpunktsangabe, auch die instabile Modifikation ist unbekannt.

Nipagin (p-Oxybenzoesäuremethylester).

Die Polymorphieverhältnisse des Nipagins waren bereits einmal Gegenstand einer Untersuchung durch *L.* und *A. Kofler*,[1] und zwar wurden die stabile bei 127° schmelzende und eine instabile bei 110° schmelzende Modifikation beschrieben. Die genannten Autoren gewannen die Modifikationen durch Sublimation und durch Kristallisation aus Lösungen. Die nunmehr durchgeführten Untersuchungen ergaben die Existenz von weiteren vier Modifikationen, so daß sich folgendes Bild bietet:

Modifikation	Fp.	Entsteht
I	127°	durch Sublimation; aus II, III und IV.
II	116°	durch Sublimation; aus III und IV.
III u. IV	110°	durch Sublimation; aus IV, V und VI; aus Schmelzen.
V	109°	durch Sublimation.
VI	106°	durch Sublimation.

Sublimate der *stabilen* Form unterscheiden sich durch ihre prismatische flächenreiche Form bereits rein äußerlich gut von den Sublimaten sämtlicher anderer Modifikationen, die stengelige oder blättchenförmige Kristalle bilden und untereinander an ihrem äußeren Habitus nur schwer und unsicher zu unterscheiden sind. Reine Präparate der stabilen Modifikation erhält man durch Sublimation im Vakuum bei einer Temperatur von etwa 90 bis 100°, 3 mm Sublimationsabstand und rund 5 Minuten Sublimationsdauer. Die instabilen Modifikationen bekommt man durch Sublimation bei normalem Druck. Beim Abkühlen der Schmelze scheint Modifikation I ebenso wie Modifikation II primär nicht zu entstehen. Wohl bildet sie sich aber häufig durch Umwandlung aus Modifikation II oder III. Beide Umwandlungen treten gewöhnlich erst oberhalb 100° auf und verlaufen balkenförmig. Die Umwandlung III in I tritt bisweilen auch bereits bei einer Temperatur unterhalb 90° auf und zeigt dann büscheligen Verlauf. Das Gleichgewicht der Form I läßt sich bei 127° einstellen. Die Restkristalle wachsen bei schwachem Absenken der Temperatur zu kurzprismatischen, vielflächigen Kristallen heran.

Modifikation II entsteht bei Sublimation unter normalem Druck und etwa 4 mm Sublimationsabstand bei Temperaturen um etwa 100°. Sie tritt jedoch nur sehr selten und ganz zufällig auf. Sie bildet lange.

[1] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Mikrochemie **9**, 45 (1931).

häufig leicht gekrümmte Stengel mit geraden Basen oder sechseckige Blättchen. Dagegen läßt sie sich leicht und sicher durch Umwandlung aus der zu Modifikation III und IV erstarrten Schmelze gewinnen. Die Umwandlung verläuft balkig und tritt ebenfalls gewöhnlich erst bei Temperaturen über 100° auf. Das Gleichgewicht läßt sich bei 116° einstellen und liefert langprismatische, oft leicht gekrümmte Kristalle oder verzerrte sechseckige Blättchen.

Läßt man die Schmelze auf dem heißen, langsam erkaltenden Heiztisch auskühlen, so erstarrt sie bei etwa 100 bis 105° zu einer aus groben Falten zusammengesetzten Kristallscheibe. Das so erhaltene Kristallisat besteht aus *Modifikation III*. Durch vorsichtiges, rasches Arbeiten mit kleinen Schmelztropfen läßt sich die Umwandlung in Modifikation II oder I leicht vermeiden und auch das Gleichgewicht bei 110° einstellen, woraus schön ausgebildete, langprismatische Kristalle mit schiefen oder spitzen Basen entstehen.

Bei raschem Abkühlen erstarrt die Schmelze von vielen Kristallisationszentren aus gleichzeitig zu einer netzartig zusammengesetzten teils feinstrahligen, teils groben und rissigen Kristallmasse von *Modifikation IV*, die jedoch stets Anteile der Modifikation III enthält. Die beiden Formen lassen sich weder durch ihren Schmelzpunkt noch durch ihr Aussehen auseinanderhalten. Die Existenz der Modifikation IV konnte sicher nur durch die Beobachtung von teilweisen Umwandlungserscheinungen in der erstarrten Schmelze festgestellt werden. Bei Temperaturen über 75° setzt nämlich stets von zahlreichen Umwandlungszentren aus die büschelförmig verlaufende Umwandlung in Modifikation III ein. Bei raschem Erhitzen können jedoch auch nicht umgewandelte Anteile von Modifikation IV zum Schmelzen gebracht werden. Eine Schmelzpunktsdifferenz zwischen Modifikation III und IV ließ sich nicht nachweisen. Auch die Umwandlung geht bei Temperaturen nahe am Schmelzpunkt nur mehr sehr langsam vor sich. Bei der Temperatur des Gleichgewichtes scheint eine Umwandlung überhaupt nicht mehr stattzufinden. Die anwachsenden Restkristalle sind von denen der Modifikation III nicht zu unterscheiden. Durch Sublimation unter normalem Druck bei etwa 100 bis 110° und einem Sublimationsabstand von annähernd 3 mm erhält man fast reine Präparate von bei 110° schmelzenden Kristallen. Es handelt sich hier um jene durch Sublimation gewonnenen Kristalle, die bereits von *L.* und *A. Kofler*[1] als Form II des Nipagins beschrieben worden sind. Die Sublimate haben entweder die Form von Stengeln mit schiefen Basen oder von ungleichseitig sechseckigen oder rhomboidischen Blättchen. Auch diese Sublimate, die sich äußerlich nicht im geringsten unterscheiden, scheinen aus Modifikation III und IV zu bestehen, da bei

[1] *L. Kofler* und *A. Kofler*, s. Fußnote 1. S. 33.

längerer Sublimationsdauer häufig Kristalle auftreten, die deutlich eine Neurichtung erkennen lassen, besonders wenn sie mit anderen Kristallen, die diese Neurichtung offensichtlich herbeigeführt haben, verwachsen sind. Auch in den Sublimaten läßt sich kein Schmelzpunktsunterschied nachweisen. Selbst solche Stücke, die zum Teil neugerichtet, zum Teil ursprünglich erhalten sind, schmelzen ganz gleichmäßig bei 110° ab.

Modifikation V und VI konnte nur durch Sublimation gewonnen werden, und zwar entstehen sie in geringer Anzahl durch Sublimation bei normalem Druck, etwa 3 mm Sublimationsabstand und bei etwa 80°. Die Sublimate beider Modifikationen haben langstengelige Form und sind kaum von Sublimaten der Modifikation III zu unterscheiden. Am besten kenntlich sind sie noch an der weniger exakten Ausbildung ihrer Konturen, besonders der Stengelbasen. Modifikation V schmilzt bei 109° und Modifikation VI bei 106°. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist schwer durchzuführen, da beide Formen einerseits verhältnismäßig rasch verdampfen, anderseits meistens Umwandlungen in eine der bei 110° schmelzenden Formen erleiden. Zuweilen findet die Umwandlung erst während des Schmelzens selbst statt, so daß man also das Abschmelzen, sofortige Wiederauskristallisieren und neuerliche Schmelzen bei 110° beobachten kann.

o-Nitrobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd.

Alle drei Verbindungen sind *dimorph* und zeigen weitgehende Übereinstimmung in ihren Polymorphieverhältnissen. Die Existenz einer zweiten Modifikation war bisher nur bei o-Nitrobenzaldehyd bekannt.[1] Sämtliche instabile Formen konnten nur aus der Schmelze gewonnen werden.

	Modifikation I	Modifikation II
o-Nitrobenzaldehyd	Fp. 42 bis 42,5°	Fp. 39°
m-Nitrobenzaldehyd	Fp. 56 bis 57°	Fp. etwa 51°
p-Nitrobenzaldehyd	Fp. 105°	Fp. 104 bis 104,5°

o-Nitrobenzaldehyd

Die *stabile* Form schmilzt bei ungefähr 42 bis 42,5°. Restkristalle der stabilen Form wachsen langsam zu spindelartigen Gebilden heran. Die Schmelze erstarrt nach kräftigem Abkühlen stets in Form grobstrahliger Sphärolithe zu *Modifikation II*. Die Metamorphose in die stabile Form setzt stets spontan gewöhnlich bereits wenige Minuten nach dem Erstarren ein und durchzieht langsam büschelartig die ge-

[1] *G. Bruni* und *A. Callegari*, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, I, 481 bis 489; durch Chem. Zbl. **1904 II**, 282.

samte Kristallmasse, die dadurch lichtundurchlässig wird. Modifikation II ist also auch bei Zimmertemperatur unbeständig. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist jedoch so gering, daß die Beobachtung der instabilen Form nicht beeinträchtigt wird. Modifikation II entsteht auch von der Kristallisationsfront der stabilen Form aus, sobald die Temperatur des erstarrenden Schmelztropfens unterhalb etwa 36 bis 37° fällt. Stellt man also mit stabiler Form das Gleichgewicht ein und läßt nun die Temperatur langsam absinken, so wachsen die stabilen Restkristalle, wie bereits erwähnt, allmählich zu spindelförmigen Gebilden heran. Ist die Temperatur aber bis auf ungefähr 37 bis 36° gefallen, so bilden sich plötzlich von diesem stabilen Kristall aus balkenförmige Kristalle der Modifikation II, die die Restschmelze rasch zum vollständigen Erstarren bringen. Erhitzt man nun schnell neuerdings, bevor eine merkbare Umwandlung eingesetzt hat, so schmelzen bei 39° die Anteile von Modifikation II wieder weg und es bleibt der spindelförmige stabile Kristall zurück, der dann bei etwa 42° ebenfalls schmilzt.

In der Literatur wird der Schmelzpunkt der stabilen Form mit 43° und 46° angegeben. Der instabilen Modifikation wird der Fp. 40,4° zugeschrieben.

m-Nitrobenzaldehyd:

Die *stabile* Form schmilzt bei 56 bis 57°. Restkristalle wachsen beim Abkühlen langsam zu vorerst dreieckigen Blättchen heran, bei stärkerem Sinken der Temperatur nehmen sie ähnlich wie bei o-Nitrobenzaldehyd Spindelform an, in welcher Gestalt sie bei weiterem Abkühlen bis auf etwa 45° büschelige, rasch größer werdende Auswüchse bekommen. Von diesen Auswüchsen aus entsteht dann häufig noch die *zweite Modifikation*, die die Restschmelze rasch strahlig zur Kristallisation bringt. Diese zweite Modifikation bildet sich bei raschem Abkühlen in Form grobstrahliger Sphärolithe meistens auch spontan aus der Schmelze. Sie ist gleichfalls wie die entsprechende Modifikation des o-Nitrobenzaldehyds bei Zimmertemperatur unbeständig, denn bereits wenige Minuten nach der Kristallisation treten innerhalb der Kristallmasse Umwandlungszentren, büschelförmig sich ausbreitende Stellen von starker Lichtundurchlässigkeit, auf. Da die Umwandlung aber ebenfalls langsam verläuft, läßt sich der Schmelzpunkt der instabilen Modifikation bei etwa 51° bestimmen. Restkristalle der instabilen Modifikation wachsen zu stengeligen Kristallen mit spitzen Basen heran.

Abb. 4 zeigt die Polymorphieverhältnisse des m-Nitrobenzaldehyds. In der Mitte der Abbildung sieht man als helle Spindel den Restkristall der Modifikation I in seine eigenen büschelförmigen Auswüchse eingebettet, die etwas dunkler erscheinen. Der Rest des Tropfens ist strahlig zu Modifikation II erstarrt und zeigt als schwarze Zone das bereits in die stabile Form umgewandelte Gebiet.

p-Nitrobenzaldehyd:

Modifikation I schmilzt bei 105°. Versucht man das Gleichgewicht einzustellen, so stößt man auf eine zweite Modifikation, die sich bei etwa 104° bei Anwesenheit der anderen Modifikation bildet. Die Polymorphieverhältnisse des p-Nitrobenzaldehyds zeigen weitgehende Analogie zu denen des o- und des m-Nitrobenzaldehyds. Ab ungefähr 90° erstarrt die Schmelze auch spontan zu dieser zweiten Modifikation, und zwar zu einer strahligen feinfaserigen Kristallmasse, die starke Querrisse aufweist und ziemlich lichtundurchlässig ist. Sie schmilzt bei 104 bis 104,5°, also nur etwa 0.5° tiefer als Modifikation I, und entsteht stets bei Anwesenheit von Resten der Modifikation I, sobald die Temperatur in der Schmelze auf unter 104° fällt, und zwar bringt sie durch gleichgerichtet wachsende balken- und spießförmige Kristalle die Restschmelze raschestens zum Erstarren wie beim o-Nitrobenzaldehyd. Wie bei diesem kann man durch neuerliches vorsichtiges Erhitzen die Anteile der Modifikation II wieder zum Abschmelzen bringen und den Restkristall der Modifikation I in der Schmelze erhalten. Das Wachsen der restlichen Kristalle der Modifikation I, das nur zwischen etwa 104.5° bis etwas über 104° möglich wäre, konnte nicht beobachtet werden. Scheinbar findet in diesem Temperaturintervall noch kein Wachstum statt. Modifikation II kann nicht als instabil bezeichnet werden, da während der Zeitdauer der Beobachtung, also während rund eines Monats, eine Umwandlung nicht erkennbar wurde. Zu erklären wäre dieses Verhalten durch die Ähnlichkeit der Schmelzpunkte.

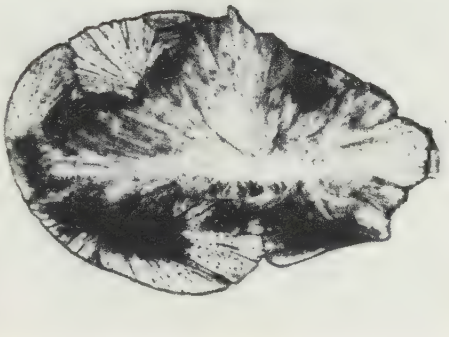


Abb. 4. m-Nitrobenzaldehyd. Erstarrter Schmelztropfen mit Umwandlungen. Modifikation I und II und schwarze bereits umgewandelte Gebiete. Vergr. 120fach.

Phenanthrenchinon.

Bei der normalen Schmelzpunktsbestimmung treten ab etwa 125° Sublimate in Form von Stengeln, rechteckigen, rhomboidischen oder sechseckigen Blättchen und kurzprismatischen Klötzchen auf. Die stengelförmigen und kurzprismatischen Kristalle und die rechteckigen Blättchen sind *stabil* und schmelzen bei 210 bis 211°. Die rhomboidischen und sechseckigen Blättchen aber sind *metastabil*, werden zum Großteil

unter deutlicher Neurichtung ab etwa 200° meistens durch Berührung mit stabilen Kristallen umgewandelt oder schmelzen unverändert bei etwa 207°. Die zwei Modifikationen der Substanz sind bereits bekannt.[1] Es wird aber beiden Modifikationen derselbe Schmelzpunkt zugeschrieben, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Umwandlung der metastabilen Form, die erst knapp unter ihrem Schmelzpunkt erfolgt, der Beobachtung entging.

Veronal.

Die Substanz wurde bereits eingehend von *R. Fischer* und *A. Kofler*[2] untersucht. Veronal wurde von den genannten Autoren als trimorph befunden. Der Schmelzpunkt der triklinen instabilen Modifikation konnte damals nicht festgestellt werden, weil die Sublimate dieser Modifikation entweder vor Erreichen der Schmelztemperatur einer Umwandlung verfielen oder aber rasch verdampften. Durch Wahl geeigneter Bedingungen gelang es nunmehr, große, isoliert liegende Sublimate dieser Form zu erhalten, an denen sich bei raschem Erhitzen der Schmelzpunkt feststellen ließ. Er liegt bei 176°. Man erhält diese Sublimate bei etwa 140°, 4 mm Deckglasabstand und normalem Druck.

Außerdem wurde noch das Verhalten der Schmelze beim Abkühlen untersucht. Sie erstarrte stets zu der bereits bekannten metastabilen monoklinen Modifikation in Form gefiederter, in sich stark verfilzter Stengel. Wird das Präparat sofort nach dem Erstarren wieder auf den heißen Schmelzpunktsapparat aufgelegt, so läßt sich bei 183° das Gleichgewicht einstellen. Die Restkristalle wachsen zu stengeligen Formen mit schiefen Enden heran.

Unterkühlt man den erstarrten Schmelztropfen jedoch stärker, bis sich in der Kristallmasse Risse zeigen, und erhitzt nun neuerdings, so tritt bei rund 110 bis 130° eine Umwandlung zu einer bisher unbekannten Modifikation ein. Sie breitet sich büschelförmig durch die Kristallmasse aus. Der Schmelzpunkt dieser Modifikation ließ sich nicht genau bestimmen, da bei etwa 155 bis 165° stets Umwandlung in die stabile bei 190° schmelzende Form erfolgt. Er liegt jedoch zwischen 183 und 190°. Die Bildung von Keimen der stabilen Form erfolgt von etwa 105° nach abwärts, die Bildung von Keimen der neuen, bisher unbekannten Form erst von ungefähr 55° nach abwärts. Hat sich also einmal diese Modifikation überhaupt gebildet, so enthält sie auch stets stabile Keime. Nur durch Auflegen auf den über 190° erhitzten Schmelztisch ließ sich eine annähernde Schmelzpunktsbestimmung durchführen. Auf diese Weise konnte das Nacheinanderschmelzen der monoklinen, der neu gefundenen und der stabilen Form beobachtet werden.

[1] *C. Willgerodt* und *B. Albert*, J. prakt. Chem. **84**, 385 (1911).

[2] *R. Fischer* und *A. Kofler*, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharm. Ges. **270**, 207 (1932).

Für die Polymorphieverhältnisse des Veronals ergibt sich also nun folgendes Bild:

Modifikation	Schmelzpunkt	Entsteht	Kristallsystem
I	190°	durch Sublimation; aus II u. III.	trigonal
II	$> 183° < 190°$	aus III.	
III	183°	durch Sublimation; aus Schmelzen.	monoklin
IV	176°	durch Sublimation.	triklin

Schöne reine Sublimate der Modifikation III, Fp. 183°, lassen sich im Vakuum bei etwa 140°, ungefähr ebenso heißem Deckglas und einem Sublimationsabstand von rund 6 mm gewinnen.

m-Xylenol.

Fp. 62 bis 63°. Ab etwa 50° treten nadelige und ab etwa 55° auch tröpfchenförmige Sublimate auf. Die Restkristalle wachsen zu schönen Balken mit anfangs stumpfpyramidalen, dann schrägen oder geraden Basen heran, die sich über den Tropfenrand ausdehnen und ihn stark zerreißen.

Die Schmelze erstarrt nach längerem Liegen oder rascher bei starkem Abkühlen fast immer primär zu einer instabilen Modifikation in Form ziemlich derbstrahliger Sphärolithe. Seltener entsteht bereits primär die stabile Modifikation in Form noch gröberer balkiger Kristallisate. Aber auch in diesem Falle bildet sich bei genügend großen Schmelztropfen plötzlich unmittelbar von der stabilen Kristallisationsfront aus die instabile Form.

Die Umwandlung setzt stets bereits wenige Sekunden nach dem Erstarren ein und breitet sich bei dieser Substanz in besonders eigenartiger, büschelig-fiederförmiger Weise aus. Der Umwandlungsvorgang ist auch makroskopisch deutlich zu sehen.

Der Schmelzpunkt der instabilen Form ließ sich wegen der rapiden Metamorphose nur ungefähr bestimmen. Er muß bei etwa 55° liegen. Der Polymorphismus war bisher nicht bekannt. Wegen der leichten, nie versagenden Reproduzierbarkeit ist die Umwandlung des m-Xylenols für *Demonstrationszwecke* besonders geeignet.

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Polymorphie bei organischen Verbindungen durchaus keine Seltenheit ist, daß sie vielmehr eine auch in der organischen Chemie sehr weit verbreitete Erscheinung darstellt.

Die mikroskopische Arbeitsweise ist bei der Untersuchung polymorpher Substanzen geradezu unersetzlich.

Die bei polymorphen Substanzen auftretenden Umwandlungserscheinungen werden kurz beschrieben.

Durch die neu vorliegenden Untersuchungen konnte bei folgenden Substanzen Polymorphie festgestellt werden:

Benzoesäurephenylester. Drei Modifikationen: Fp. 69°, 56,5° und 51 bis 52°.

Benzoyl-1-ecgonin. Vier Modifikationen: Fp. etwa 202 bis 203°, etwa 179 bis 181°, etwa 130 bis 135°, etwa 100 bis 105°.

Chinizarin. Enantiotrop. Modifikation I, orange: Fp. 195°; Modifikation II, rot: Fp. 201°.

Chrysophansäure. Zwei Modifikationen: Fp. 195° und 190°.

Cumarin. Drei Modifikationen: Fp. 68,5°, 64,5°, 55°.

Gallussäure: Zwei Modifikationen: Fp. etwa 258 bis 265° und etwa 225 bis 230°.

Hydrochinon. Zwei Modifikationen mit demselben Fp. 172,5°.

Morphinhydrochlorid. Zwei Modifikationen: Fp. etwa 295 bis 300° und 280 bis 284°.

Nipagin. Sechs Modifikationen: Fp. 127°, 116°, 110°, 110°, 109° und 106°.

o-Nitrobenzaldehyd. Zwei Modifikationen: Fp. 42 bis 42,5° und 39°.

m-Nitrobenzaldehyd. Zwei Modifikationen: Fp. 56 bis 57° und ungefähr 51°.

p-Nitrobenzaldehyd. Zwei Modifikationen: Fp. 105° und 104 bis 104,5°.

Phenanthrenchinon. Zwei Modifikationen: 210 bis 211° und 207°.

Veronal. Vier Modifikationen: Fp. 190°, $> 183° < 190°$, 183°, 176°.

m-Xylenol. Zwei Modifikationen: Fp. 62 bis 63° und ungefähr 55°.

Summary.

It is pointed out that polymorphism in organic compounds is not rare, but is a widely-occurring phenomenon in organic chemistry. The use of the microscope is indispensable in the investigation of polymorphous substances.

A brief account is given of the transition phenomena occurring in the case of such substances.

By means of the present new investigations, the existence of polymorphism among the following substances has been established:

Phenyl benzoate: 3 forms, m. p. 69°, 56,5°, and 51° to 52°.

Benzoyl-1-ecgonine: 4 forms, m. p. ca. 202° to 203°, 179° to 181°, 130° to 135°, and 100° to 105°.

Quinizarine: enantiotropic. Modification 1, orange, m. p. 195°; modification 2, red, m. p. 201°.

Chrysophanic acid: 2 forms, m. p. 195° and 190°.

Coumarine: 3 forms, m. p. 68,5°, 64,5°, and 55°.

Gallic acid: 2 forms, m. p. ca. 258° to 265° and 225° to 230°.

Hydroquinone: 2 forms, with identical m. p. 172,5°.

Morphine hydrochloride: 2 forms, m. p. ca. 295° to 300° and 280° to 284°.

Nipagine: 6 forms, m. p. 127°, 116°, 110°, 110°, 109°, and 106°.

o-Nitrobenzaldehyde: 2 forms, m. p. 42° to 42,5° and 39°.

m-Nitrobenzaldehyde: 2 forms, m. p. 56° to 57° and ca. 51°.

p-Nitrobenzaldehyde: 2 forms, m. p. 105° and 104° to 104,5°.

Phenanthrenequinone: 2 forms, m. p. 210° to 211° and 207°.
Veronal: 4 forms, m. p. 190°, > 183° < 190°, 183°, and 176°.
m-Xylenol: 2 forms, m. p. 62° to 63° and approx. 55°.

Résumé.

On indique que la polymorphie des combinaisons organiques n'est absolument pas une rarité mais qu'elle est plutôt un phénomène très répandu aussi dans la chimie organique.

La méthode microscopique est inévitable pour la recherche des substances polymorphes.

On décrit aussi les phénomènes de transformation en cas de polymorphie.

Par ces recherches nouvelles on trouva la polymorphie chez les substances suivantes:

Benzoate de phényle: 3 modifications: p. f. 69°, p. f. 56,5°, p. f. 51 à 52°.

Benzoyle-1-ecgonine: 4 modifications: p. f. ca. 202 à 203°, p. f. ca. 179 à 181°, p. f. ca. 130 à 135°, p. f. ca. 100 à 105°.

Quinizarine: modification énantiotrope (orangé) I: p. f. 195°; modification énantiotrope (rouge) II: p. f. 201°.

Acide chrysophanique: 2 modifications: p. f. 195°, p. f. 190°.

Coumarine: 3 modifications: p. f. 68,5°, p. f. 64,5°, p. f. 55°.

Acide gallique: 2 modifications: p. f. ca. 258 à 265°, p. f. ca. 225 à 230°.

Hydroquinone: 2 modifications: p. f. (pour les 2 modifications le même) 172,5°.

Chlorhydrate de morphine: 2 modifications: p. f. ca. 295 à 300°, p. f. 280 à 284°.

Nipaguine: 6 modifications: p. f. 127°, 116°, 110°, 110°, 109°, 106°.

1,2-Nitrobenzaldéhyde: 2 modifications: p. f. 42 à 42,5°, 39°.

1,3-Nitrobenzaldéhyde: 2 modifications: p. f. 56 à 57°, ca. 51°.

1,4-Nitrobenzaldéhyde: 2 modifications: p. f. 105°, 104 à 104,5°.

Phénanthrène-quinone: 2 modifications: p. f. 210 à 211°, 207°.

Véronal: 4 modifications: p. f. 190°, > 183° < 190°, 183°, 176°.

1,3-Xylénole: 2 modifications: p. f. 62 à 63°, 55° (à peu près).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien. Vorstand: Prof. Dr. *E. Späth.*

Blütenfarbstoffe von Pontentilla tormentilla.

Von

Leopold Schmid und **Annemarie Polaczek-Wittek.**

(Eingelangt am 13. Februar 1939.)

Potentilla ist eine Gattung von zahlreichen, oft schwer unterscheidbaren Arten. Sehr verbreitet ist die Blutwurz. Das Rhizom enthält Chinovasäure, Gerbsäure und ist ein kräftiges Adstringens. Über die Inhaltsstoffe der Blüten ist bis jetzt nichts bekannt. Davon und besonders von den Farbstoffen berichtet folgende Arbeit.

Da die Blüten klein sind, war das Sammeln mühsam. Zur Untersuchung kamen daher nur 5 g trockene Blüten. Die Farbstoffmenge war sehr gering, so daß die Isolierung in festem Zustand nur teilweise möglich ist und daher der Nachweis der einzelnen Farbkomponenten durch Bestimmung der optischen Absorptionsschwerpunkte geführt werden mußte.

Die Blüten enthalten eine Reihe von Polyenfarbstoffen und zwei Farbkomponenten von Flavon- bzw. Flavonolcharakter. An Polyenen sind β-Carotin und Lutein sicher zu erkennen; außerdem waren noch zwei weitere, weniger gut auswertbare Absorptionsspektren zu beobachten; sie sind am ehesten einem Zeaxanthin und einem Flavoxanthin zuzuordnen. Außer diesen ist noch eine Polyencarbonsäure vorhanden, deren Absorptionsstreifen keine Identifizierung erlaubten. Vom Flavon war nur *eine* Analyse möglich, so daß die Ableitung einer Summenformel daraus verfrüht wäre. Bemerkenswert ist der hohe Temperaturbereich von etwa 330°/0,16 mm, bei dem das Flavon sublimierbar ist. Bei ungefähr 260°/0,15 mm sublimierte eine weitere Fraktion, die für eine analytische Untersuchung nicht ausreichend war, zufolge ihres Verhaltens aber ein Flavon bzw. Flavonol sein dürfte.

Beim Chromatogramm der Epiphase I (s. Versuchsteil) war eine Fraktion anzureichern, deren Analyse auf einen Paraffinkohlenwasserstoff bzw. ein Gemenge von Paraffinkohlenwasserstoffen schließen läßt.

In der Verseifungsflüssigkeit ist neben einer ungesättigten auch eine gesättigte Säurefraktion vorhanden. Während die ungesättigten Säuren nicht weiter untersucht wurden, besteht der gesättigte Anteil in der Hauptsache aus Myristinsäure.

Versuche:

Extraktion.

5 g lufttrockene, von Kelchen und Staubgefäßen befreite Kronblätter wurden erschöpfend mit Petroläther ausgezogen: „Auszug I". Die noch stark gelben Blütenblätter gaben den restlichen Farbstoff erst an Methanol vollständig ab: „Auszug II". Die weitere Verarbeitung der Carotinoide erfolgte im Stickstoffstrom.

Petroläther-Auszug I.

„I" (200 ccm) wurde durch 48stündige Einwirkung des gleichen Volums von 5%iger alkoholischer Kalilauge bei Raumtemperatur verseift, dann durch Verdünnen des Alkohols mit Wasser auf 50% entmischt und dadurch in einen nicht sauren Anteil und in eine Säurefraktion „III" zerlegt.

Der nicht saure Petrolätherauszug ließ sich durch 90%iges Methanol entmischen. Die Epiphase wurde aus Benzol-Benzin-Lösung auf aktiviertem Aluminiumoxyd und die Hypophase aus den gleichen Lösungsmitteln auf Calciumcarbonat chromatographiert.

Optische Schwerpunkte in Benzin ($\mu\mu$):

Epiphase	483,4	450,3	(423 unsicher!)
vgl. β-Carotin[1, 2]	483,5	452,0	426

Im Filtrat des Chromatogramms der Epiphase blieb nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein Rückstand, der bei 130°/0,2 mm Badtemperatur destillierte.

4,820 mg Substanz: 15,144 mg CO_2, 5,810 mg H_2O;
gefunden: C: 85,69%, H: 13,49%.

Optische Schwerpunkte in Benzin ($\mu\mu$):

Hypophase	478,0	445,5
vgl. Lutein	477,5	447,5

Optische Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff ($\mu\mu$):

Hypophase	506,0	473,3	443,5
vgl. Lutein[2, 3, 4, 5]	508,0	475,0	445,0

[1] *R. Kuhn* und *E. Lederer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1349 (1931).
[2] *R. Kuhn* und *H. Brockmann*, Z. physiol. Chem. **206**, 41 (1932).
[3] *L. Zechmeister*, Carotinoide. Berlin 1934. S. 183.
[4] *R. Kuhn* und *A. Smakula*, Z. physiol. Chem. **197**, 161 (1931).
[5] *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 326 (1931).

In Übereinstimmung mit Lutein gibt die Hypophase mit 25%iger Salzsäure keine Blaufärbung.

Methanol-Auszug II.

„II" wurde auf etwa 100 ccm eingeengt, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit Petroläther erschöpfend ausgeschüttelt; die wässerig-methanolische Lösung, „IV" genannt, kam zur Untersuchung auf Flavone. Die Petrolätherlösung (250 ccm) wurde mit dem gleichen Volumen 5%iger alkoholischer Kalilauge 48 Stunden bei Raumtemperatur zur Verseifung stehen gelassen und dann mit 250 ccm Wasser versetzt. Durch Petrolätherausschüttelung war wieder eine Trennung von den sauren „V"- und nicht sauren Anteilen möglich. Der nicht saure Petrolätherauszug ließ sich durch 90%iges Methanol in eine Epi- und Hypophase zerlegen. Die Epiphase wurde aus Benzinlösung auf Aluminiumoxyd chromatographiert und mit einer Benzinlösung unter geringem Benzolzusatz entwickelt:

Optische Schwerpunkte in Benzin ($\mu\mu$):

Epiphase	484,0	448,5	(421 unsicher!)
vgl. β-Carotin[1, 2]	483,5	452,0	426

Die Hypophase chromatographierten wir aus Benzin-Benzol-Lösung auf Calciumcarbonat und bestimmten die optischen Schwerpunkte einer Benzin- und einer Schwefelkohlenstofflösung:

Optische Schwerpunkte in Benzin ($\mu\mu$):

Zone I	450,8	424,8
vgl. Flavoxanthin	450,0	422,0
Zone II	480,5	450
vgl. Zeaxanthin	483,5	451

Optische Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff ($\mu\mu$):

Zone I	478,5	451,8	(426 unsicher!)
vgl. Flavoxanthin[4]	478	447,5	420
Zone II	511,7	482,5	
vgl. Zeaxanthin[2, 3]	519	483	

Farbreaktionen von Zone I:

1. Blaufärbung mit 25%iger Salzsäure.[4]

2. Grüngelbfärbung mit Eisessig; wird mit konzentrierter Salzsäure tief smaragdgrün.[4]

Diese Farbreaktionen zeigt auch das Flavoxanthin.

---

[1] S. Fußnote 1, S. 43. [2] S. Fußnote 2, S. 43. [3] S. Fußnote 5, S. 43.
[4] *R. Kuhn* und *H. Brockmann*, Z. physiol. Chem. **213**, 192 (1932).

Säuren.

Die Lösung „V" wurde mit 2 n-Salzsäure angesäuert und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung war gelb gefärbt und ihr Abdampfrückstand gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung, die bald olivgrün wurde. Aus den Absorptionsbanden, die in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin gemessen wurden, waren keine sicheren Schlüsse zu ziehen.

„III" wurde angesäuert und mit Petroläther ausgeschüttelt. Der nur schwach gefärbte Abdampfrückstand des Petrolätherauszugs wurde mit „V" vereinigt und destilliert. Zwischen 150 und 160° Badtemperatur und 0,15 mm gingen 0,15 g eines wachsartig erstarrenden Öles über. Nach Methylierung mit Diazomethan destillierten zwischen 120 und 150°/0,2 mm 0,13 g eines nur teilweise erstarrenden Öles. Diese 0,13 g verbrauchten beim Zusatz einer 2%igen Bromlösung in Chloroform 36 mg Brom; das entspricht ungefähr 0,07 g Ölsäureester bzw. 0,06 g Ölsäure. Von diesem Bromadditionsprodukt ließ sich bei 128 bis 135°/0,45 mm eine gesättigte Esterfraktion abtrennen.

14,33 mg Substanz: 39,05 mg CO_2, 15,89 mg H_2O.
$C_{15}H_{30}O_2$ berechnet: C: 74,31%, H: 12,48%;
gefunden: C: 74,32%, H: 12,41%.

Flavone.

„IV" wurde im Vakuum schonend zur Syrupdicke eingeengt, mit gesättigter Kochsalzlösung auf etwa 70 ccm aufgefüllt und mit Äther im Extraktionsapparat ausgezogen. Der Ätherrückstand wurde in 8%iger Schwefelsäure 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei anfallende gelbe Kristalle sublimieren zwischen 250 und 280°/0,15 mm. Die Kristalle lösen sich in Alkohol unter Gelbfärbung, die bei Laugenzusatz intensiver wird. Sie setzten sich bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat zu einem weißen Acetylprodukt um. Eine Elementaranalyse war infolge Substanzmangels undurchführbar.

Die Natriumchloridlösung wurde mit Wasser verdünnt und durch Salzsäurezusatz auf 15% Säure gebracht, zur Verseifung einige Tage stehen gelassen und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der mit eiskaltem Methanol gewaschene Ätherrückstand sublimiert bei 320 bis 330°/0,14 mm. Beim Vakuumschmelzpunkt ist ab 360° die erste Veränderung zu beobachten; die Substanz verkohlt dann allmählich, ohne daß ein deutlicher Zersetzungspunkt angegeben werden kann. Der Substanzvorrat reichte nur für eine Mikroverbrennung:

5,680 mg Substanz: 11,590 mg CO_2, 1,140 mg H_2O;
gefunden: C: 55,65%, H: 2,25%.

Zusammenfassung.

Die Blüten von *Tormentilla potentilla* enthalten eine Reihe von Polyenfarbstoffen und zwei Flavone bzw. Flavonole. Der Nachweis der Polyene war nur durch Ausmessung der optischen Absorptionsschwerpunkte möglich. β-Carotin und Lutein sind sicher zu erkennen; zwei weitere, weniger gut auswertbare Spektren sind am ehesten dem Zeaxanthin und dem Flavoxanthin zuzuordnen. Eine Polyencarbonsäure und zwei Flavone waren infolge Substanzmangels nicht identifizierbar. Im verseifbaren Anteil waren Myristinsäure neben einer ungesättigten Säurefraktion, im unverseifbaren Teil nicht weiter zerlegbare Paraffinkohlenwasserstoffe nachzuweisen.

Summary.

The flowers of *Tormentilla potentilla* contain a number of polyene dyestuffs and two flavones and flavonols. The detection of the polyenes was only rendered possible by optical measurement of the positions of maximum absorption; β-carotin and lutein can thus be recognised with certainty, and two additional spectra which are less readily interpreted are preferably to be assigned to zeaxanthin and flavoxanthin. Owing to lack of material a polyene carboxylic acid and two flavones could not be identified. Myristic acid together with an unsaturated acid fraction were detected in the saponifiable portion, whilst the unsaponifiable portion contained paraffin hydrocarbons which could not be further decomposed.

Résumé.

Les fleurs de *Tormentilla potentilla* renferment une série de caroténoïdes et deux flavones, réspectivement flavonoles. Le décèlement des caroténoïdes n'était possible que par le mésurage des raies d'absorption; on a reconnu sûrement β-carotène et lutéïne; deux autres spectres moins éxacts se coordonnent probablement au zéaxanthine et au flavoxanthine. Un acide caroténoïdique et deux flavones ne pouvaient pas être identifiés à cause de manque de substance. On pouvait déceler l'acide myristique à côté d'une fraction acide non saturée dans la partie saponifiable, et dans la partie insaponifiable des hydrocarbures de paraffine non plus analysables.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Zur Mikrochemie der seltenen Erden.

Von

G. Beck.

(Eingelangt am 6. März 1939.)

Bestimmung von Scandium und Thorium in seltenen Erden.

Für die Abscheidung des Scandiums aus Gemischen von seltenen Erden sind langwierige basische Fraktionierungen notwendig, um die meist geringen Spuren dieses seltenen Elementes anzureichern und über geeignete, meist komplexe Verbindungen wie Ammoniumscandiumtartrat oder Fluorscandiat zu reinigen. Es wurde nun, wie in einer früheren Arbeit berichtet,[1] gefunden, daß das Scandium mit Alizarin-3-sulfonat ein auch in Essigsäure schwerlösliches Salz bildet, während die übrigen seltenen Erden bei genügender Verdünnung und in Gegenwart von Essigsäure keinen Niederschlag geben. Nur noch das Thorium fällt mit dem Scandium als schwerlösliches Alizarin-3-sulfonat. Dank diesem Verhalten kann man selbst sehr geringe Mengen Scandium und Thorium aus den schwachbasischen Fraktionen der seltenen Erden quantitativ in *einer* Fällung abscheiden und einzeln bestimmen.

Die Methode wurde an einem Gemisch von seltenen Erden, das hauptsächlich Ytter- und Erbinerden enthielt, ausprobiert. Es standen von einer früheren Fraktionierung etwa 15 g Sulfat zur Verfügung, das in 10%iger Lösung in 10 cm Schichtdicke das Erbiumspektrum noch deutlich zeigte. Diese Fraktion war durch etwa 50malige basische Fällung mit Ammoniak und Vereinigung der Endfraktionen aus 50 g Roh-Ytter-erden gewonnen worden. Das Sulfat wurde in 200 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Natriumalizarin-3-sulfonat in 20 ccm Wasser versetzt. Dabei schied sich ein tiefvioletter, sehr voluminöser Niederschlag von Scandiumalizarin-3-sulfonat aus, verunreinigt noch mit Thorium, Spuren Aluminium und Eisen und etwas Ytterbinerden. Es wurden 30 ccm 30%iger Essigsäure zugegeben, um das Ausfallen von Yttererden möglichst zu verhindern, und zentrifugiert. Mit Wasser

[1] *G. Beck*, Microchim. Acta 2, 10 (1937).

wurde der Niederschlag mehrmals aufgewirbelt, zentrifugiert und schließlich auf ein Filter gebracht. Das Wasser wurde möglichst weitgehend abfließen gelassen und der Rückstand im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Es ist nicht ratsam, den Niederschlag von Scandiumalizarin-3-sulfonat an der Saugpumpe abzusaugen, da er wegen seiner schleimigen Beschaffenheit das Filter rasch verstopft und die Filtration dann außerordentlich langsam vor sich geht. Das nach dem Trocknen tief violettschwarze Scandiumalizarin-3-sulfonat wurde mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure und 0,5 ccm Schwefelsäure im Quarztiegel abgeraucht, und so 0,5 g rohes Scandiumsulfat erhalten. Dies entspricht 0,16 g Scandiumoxyd, d. i. 0,3% Scandiumoxyd im Roh-Yttererdengemisch. 0,5894 g Scandiumalizarin-3-sulfonat ergaben 0,1320 g Scandiumsulfat, statt der für die Formel $Sc(C_{14}H_7O_4SO_3)_3$ berechneten 0,1330 g. Zur Kontrolle wurden folgende Scandiumreaktionen vorgenommen: Beim Versetzen mit Morinlösung trat intensiv grüne Fluorescenz auf, mit Ammoniak entstand ein Niederschlag, der sich in Ammoniumcarbonat auflöste, wobei die Farbe der Fluorescenz nach gelbgrün umschlug. Auf Zusatz von Natriumfluorid schied sich eine geringe Menge von Thorium- und seltenen Erdfluoriden aus. Nach dem Abfiltrieren dieses Niederschlages wurde zum Filtrat etwas Hexamminkobaltinitrat gegeben, worauf nach wenigen Minuten ein Niederschlag von Hexamminkobaltiscandiumfluorid entstand, der unter dem Mikroskop die charakteristischen Hexaederformen erkennen ließ, vermischt mit einigen wenigen, aber größeren Oktaedern, die von einer geringen Verunreinigung durch Aluminium herrührten und wahrscheinlich Hexamminkobaltialuminiumfluorid $Co(NH_3)_6AlF_6$ darstellen. Es ist zweifelsohne nicht nötig, die Anreicherung des Scandiums durch basische Fraktionierungsmethoden so weit zu treiben, wie es hier geschah. Es genügen schon die gewöhnlichen Erbiumfraktionen, um das Scandium als Alizarin-3-sulfonat abzuscheiden.

In gleicher Weise wurde ein technisches Yttriumoxyd, das mir die Auer-Gesellschaft in Berlin freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, auf Scandium untersucht. 50 g dieses Yttererdenoxyds wurden in Salzsäure gelöst, auf 200 ccm verdünnt und mit 0,4 g Natriumalizarin-3-sulfonat versetzt, der entstandene tief violette Niederschlag wurde abfiltriert und wie oben beschrieben auf Scandium untersucht. Es wurde aber kein Scandium gefunden, statt dessen Spuren Thoriumoxyd. Das Yttererdenoxyd zeigte, in Salzsäure gelöst, in der Hauptsache die Linien des Samariums, sowie etwas schwächer die des Neodyms. Dagegen waren die Linien des Erbiums kaum mehr zu erkennen. Es waren also in diesem technischen Yttriumoxyd die schwachbasischen Elemente abgetrennt, so daß das für Scandium negative Ergebnis nicht überrascht.

Die Methode, das Scandium mit Natriumalizarin-3-sulfonat abzuscheiden, hat vor anderen den Vorteil, daß man aus den gewöhnlichen

Lösungen wie Nitrat, Chlorid oder Sulfat das Scandium mit wenig Alizarin-3-sulfonat quantitativ abscheiden kann, selbst bei sehr geringen Konzentrationen von Scandium. Hingegen eignet sich das Verfahren, das Scandium als Fluorscandiat oder als Ammoniumscandiumtartrat abzutrennen, nur für an Scandium angereicherte Fraktionen, da bei geringem Scandiumgehalt unnötig viel Ammoniumtartrat oder Fluorid gebraucht wird.

Reaktionen der seltenen Erden mit Cochenilletinktur.

Für die qualitative Prüfung auf seltene Erden und Scandium eignet sich recht gut die Cochenilletinktur. Versetzt man eine neutrale Lösung von seltenen Erden mit dieser Tinktur, so entsteht eine tief rotviolette und im Falle der Anwesenheit von Thorium eine blaue Färbung. Störend wirken nur Blei und Kupfer, die feinflockige, ebenfalls violette Niederschläge geben. Beryllium-, Aluminium- und Galliumsalzlösungen nehmen eine rosa Färbung mit intensiver roter Fluorescenz im ultravioletten Licht an. Zink-, Quecksilber-, Cadmium-, Calcium-, Magnesium-, Barium-, Strontium-, Nickel-, Kobalt- und Mangansalzlösungen werden rot, Uranyl-, Ferri- und Chromisalze geben dunkelfarbige Niederschläge. Die rotviolette Färbung ist für die seltenen Erden demnach spezifisch. Man kann mit der Cochenilletinktur auch noch die Untergruppen der Cerit- und Yttererden unterscheiden, indem man mit wenig verdünnter Essigsäure versetzt. Schon ein Tropfen einer 2%igen Essigsäure auf 1 ccm einer Lanthanlösung, die mit Cochenilletinktur die violette Färbung gegeben hat, bewirkt den Farbumschlag nach orangerot. Ebenso erfolgt ein Umschlag bei Praseodym- und Cerlösungen. Für Neodym und Samarium braucht es etwas konzentriertere Essigsäure. Von Europium ab wird der Umschlag immer schwieriger festzustellen, und bei den Erbinerden bewirkt selbst 30%ige Essigsäure nur einen Umschlag nach rot. Aus diesen violetten Lösungen der Yttererden von Europium bis Ytterbium scheiden sich allmählich rotviolette Flocken ab, während die rotorangefarbenen Lösungen der Ceriterden von Lanthan bis Samarium klar bleiben. Auch Scandiumlösungen werden beim Versetzen mit Cochenilletinktur violett, welche Farbe auf Zusatz von konzentrierter Essigsäure nicht verschwindet, genau wie dies bei Zirkonlösungen der Fall ist. Macht man die Scandiumlösung mit Ammoniak alkalisch, so fällt ein blauvioletter Niederschlag aus, der sich bei Zusatz von Ammoniumcarbonat mit violetter Farbe löst. Säuert man nun mit konzentrierter Essigsäure an, so wird die Lösung nach einiger Zeit blau, welche Farbe auch auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet. Nach 6 bis 12 Stunden scheidet sich ein blauvioletter Niederschlag aus, der selbst in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. Zirkon und Thorium und die übrigen seltenen Erden zeigen dieses Verhalten nicht. Dieser blaue Niederschlag bildet sich wahrscheinlich infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff.

In der Cochenilletinktur hat man also nicht nur ein Reagens auf seltene Erden, sondern man kann auch einigermaßen schließen, ob Cerit-, Gadolinit- oder Erbinerden vorliegen.

Die Erfassungsgrenze beträgt für jedes Erdmetall 10 γ im Kubikzentimeter Lösung.

Die Lösungen zeigen in ultraviolettem Licht nur schwache bläulichgraue Fluorescenz wie die freie Cochenilletinktur. Die Farbreaktionen rühren nicht von der Carminsäurekomponente der Cochenilletinktur her, da die reine Carminsäure die oben beschriebenen Reaktionen nicht gibt.

Zusammenfassung.

Scandium gibt mit Alizarin-3-sulfonat ein in verdünnter Essigsäure schwer lösliches Scandiumalizarin-3-sulfonat, während die übrigen seltenen Erden in nicht zu konzentrierten Lösungen nicht ausfallen. Scandium kann auf diese Weise zusammen mit Thorium, das ebenfalls eine schwer lösliche Verbindung gibt, in *einer* Operation von den übrigen seltenen Erden abgetrennt werden, auch wenn nur geringe Mengen Scandium vorhanden sind.

Mit Cochenilletinktur geben die seltenen Erden und die Zirkonverbindungen violette, Thoriumsalze dagegen blaue Lösungen. Die violetten Lösungen der Ceriterden von Lanthan bis Samarium werden durch verdünnte Essigsäure orangerot gefärbt, indem die ursprüngliche Farbe der Cochenilletinktur wieder hergestellt wird. Bei den Terbin- und Erbinerden und Zirkon ruft erst konzentriertere Essigsäure einen Farbumschlag nach rot hervor und erst ganz konzentrierte Essigsäure bewirkt Farbumschlag nach orangerot.

Summary.

Scandium gives with alizarine-3-sulphonate a precipitate of the scandium salt, difficultly soluble in dilute acetic acid, whilst the remaining rare earths are not precipitated, provided the solutions are not unduly concentrated. Scandium, together with thorium, which also forms a sparingly soluble compound, may be separated in this way by a single operation from the other rare earths, even if only small quantities of scandium are present.

The rare earths and zirconium compounds yield violet solutions with tincture of cochineal, whereas thorium salts give blue solutions. The violet solutions of the cerite earths from lanthanum to samarium become reddish-orange on the addition of dilute acetic acid, the original colour of the cochineal tincture being restored. In the case of the terbium and erbium earths and zirconium strong acetic acid is necessary in order to bring about a change of colour to red, and a change to the original reddish-orange only results when quite concentrated acetic acid is used.

Résumé.

Le scandium donne avec l'alizarine-3-sulfonate un sel difficilement soluble dans l'acide acétique dilué, tandis que les autres terres rares ne sont pas

précipitées dans des solutions diluées. On peut, de cette manière, en une seule opération, séparer le scandium et le thorium (qui, lui aussi, donne un composé peu soluble) des autres terres rares, même en présence de très petites quantités de scandium.

Les terres rares et les combinaisons de zirconium donnent des solutions violettes avec la teinture de cochenille, les sels de thorium, par contre, donnent des solutions bleues. Les solutions violettes des terres cérites du lanthane au samarium deviennent rouge-orangé par adjonction d'acide acétique dilué; parallèlement, la couleur originelle de la teinture de cochenille réapparait.

Quand on a affaire à des terres de terbium et d'erbium et au zirconium, seul l'emploi d'acide acétique plus concentré amène le virage au rouge, tandis qu'il faut de l'acide acétique absolument concentré pour faire virer au rouge.

Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Graz.
Direktor: Prof. Dr. *H. Lieb.*

Nouvelle méthode de lavage et d'isolement du sulfate de baryum dans le microdosage du soufre par gravimétrie

par

René Grangaud.

(Eingelangt am 10. März 1939.)

Dans le microdosage du soufre la méthode de *F. Pregl*[1] ou celle de *Carius*[2], la séparation du sulfate de baryum et son lavage dans le creuset de *Neubauer* constituent l'opération la plus longue de ces techniques et celle qui demande le plus de minutie et d'attention. Aussi a-t-on décrit des procédés plus rapides; mais la filtration au creuset de *Neubauer* est la méthode la plus généralement employée car c'est elle qui, malgré tout, reste la plus sûre.

Le procédé que nous décrivons ici, tout en comportant une sécurité aussi grande, présente en outre l'avantage d'être automatique, moins délicat et plus rapide.

Le principe est le suivant: dans un tube de quartz taré, le précipité est lavé par remise en suspension dans de l'acide chlorhydrique à 1%, centrifugation et siphonnage du liquide clair surnageant. Après trois remises en suspension, centrifugations et siphonnages, on sèche le résidu, on le porte au rouge, on laisse refroidir et on pèse.

Mode opératoire: Après avoir transvasé quantitativement dans une capsule d'Iéna le contenu de la microbombe de *Carius* ou du tube de *Pregl*, et, dans ce dernier cas, effectué comme d'habitude la précipitation du sulfate de baryum, on évapore au bainmarie bouillant. Le résidu sec est remis en suspension dans deux ou trois centimètres cubes d'une solution d'acide chlorhydrique à 1% contenue dans une pissette à jet fin. La suspension est transvasée dans un tube à essai en quartz T_1 préalablement taré. Ce tube a 105 mm. de longueur et 14 mm. de diamètre extérieur (la capacité d'un tel tube est d'environ 10 cc.). La totalité du

[1] Dans *F. Pregl (H. Roth),* Die quantitative organische Mikroanalyse. 4e ed. p. 144. Berlin 1935.

[2] Dans *F. Pregl (H. Roth),* Die quantitative organische Mikroanalyse. 4e ed. p. 151.

précipité est entrainée dans le tube grâce à de petits rinçages alternés d'alcool éthylique et d'eau chlorhydrique à 1%. Pour la remise en suspension du résidu et son transvasement, on s'aide d'une plume de bécasse. Lorsque la dernière parcelle du précipité a été entraînée dans le tube, on centrifuge, puis on siphonne le liquide surnageant. Le volume du tube est suffisant pour qu'en général le précipité puisse être transvasé sans

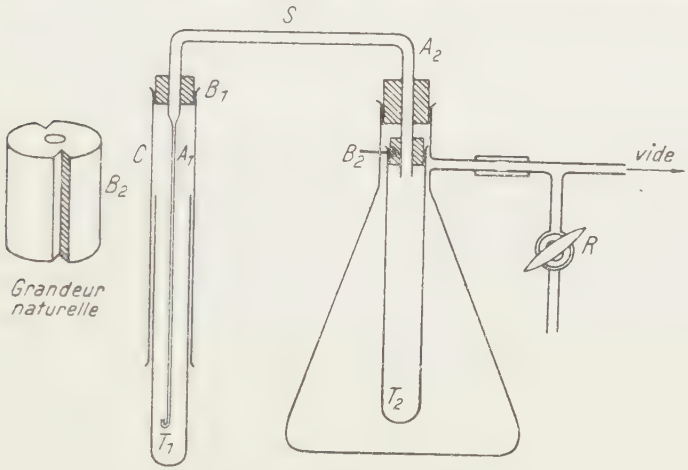


Fig. 1. 1/3 Grandeur naturelle.

que le tube soit entièrement rempli. Il n'y a d'ailleurs aucun inconvénient à terminer le transvasement après une première centrifugation et un premier siphonnage.

Pour le siphonnage, on utilise le dispositif suivant dessiné ci-dessus:

Le siphon S est un tube coudé deux fois à angle droit. L'une de ses branches verticales A_1 longue de 150 mm. est étirée en capillaire et retournée à son extrémité. Sur la branche A_1 est fixé par l'intermédiaire du bouchon B_1 un tube cylindrique C de 130 mm. de long et de diamètre intérieur à peine supérieur au diamètre extérieur du tube de quartz. Le cylindre C sert à guider le tube de quartz de telle sorte que la branche A_1 du siphon ne risque pas de toucher les parois de celui-ci. La branche verticale A_2 traverse le bouchon d'une fiole conique à tubulure latérale reliée par un tube en T à une trompe à vide et à un robinet R. A la branche A_2 est fixé, par l'intermédiaire d'un bouchon de liège B_2 dans lequel on a ménagé deux rainures longitudinales, un tube T_2 (en verre ordinaire) de mêmes dimensions que le tube quartz et qu'on centrifuge en même temps que lui. Ce dispositif permet de s'assurer qu'au cours du siphonnage on n'a pas entraîné de précipité. En opérant ainsi, le lavage et l'isolement du sulfate de baryum se font entièrement sous le contrôle de la vue, ce qui donne à la méthode une sécurité absolue.

Pour siphonner le liquide surnageant, on engage le tube de quartz dans le tube *C* et on le fait monter jusqu'à ce que l'extrémité inférieure du siphon se trouve à un millimètre au dessus du précipité. Cette manœuvre très simple est rendue encore plus facile par l'emploi d'un support à crémaillère. Si l'on ne dispose pas d'un tel support on place sous le tube une cale de hauteur convenable.

Le robinet *R* étant ouvert, la trompe à vide est mise en marche. On ferme alors progressivement et partiellement le robinet *R* de manière à aspirer doucement le liquide. Lorsque le siphonnage est terminé on retire le tube de quartz. Le précipité est remis en suspension dans de l'eau chlorhydrique à 1% et on centrifuge les deux tubes. Après avoir constaté l'absence de toute parcelle de précipité au fond du tube de verre examiné sur écran noir, on vide celui-ci et on le fixe de nouveau sur le bouchon B_2. On pratique alors un nouveau siphonnage dans le tube de quartz. On fait ainsi en tout quatre lavages du précipité par remise en suspension dans l'eau chlorhydrique à 1%, centrifugation et siphonnage.

Une fois le dernier siphonnage effectué, le tube de quartz, tenu près de son orifice dans des pinces métalliques, est chauffé avec précaution sur la veilleuse d'un bec *Bunsen*. Après dessiccation, on chauffe au rouge une minute. On place ensuite le tube dans un petit bécher qui lui sert de support et on met le tout dans un exsiccateur. Après complet refroidissement le tube est essuyé extérieurement à la flanelle humide et à la peau de chamois. On le porte sur la microbalance, on attend encore vingt minutes et on pèse. On note le poids lorsque deux pesées faites à cinq minutes d'intervalle fournissent le même résultat.[1]

Exemples d'analyses.

Sulfate de potassium:

5,344 mg. de sulfate de potassium: 7,15 mg. de SO_4Ba,
4,280 „ „ „ „ „ : 5,73 „ „ „ „
3,164 „ „ „ „ „ : 4,25 „ „ „ „.

SO_4K_2 (174,24). Théorie: S = 18,41%. Trouvé: S = 18,37%, 18,39% 18,45%.

Sulfonal: méthode de *Pregl*.

4,490 mg. de sulfonal: 9,22 mg. de SO_4Ba,
4,758 „ „ „ : 9,76 „ „ „.

$C_7H_{16}O_4S_2$ (228,24). Théorie: S = 28,09%. Trouvé: S = 28,20%, 28,17%.

[1] Nous avons tout d'abord vérifié que nos tubes de quartz conservaient un poids remarquablement constant malgré un chauffage au rouge prolongé. Nous avons cependant observé que le quartz qui a été fortement chauffé ne reprend que lentement son poids initial après un refroidissement pourtant complet en apparence. Il est donc essentiel lorsqu'on fait les pesées de s'assurer avec le plus grand soin que le poids constant est atteint.

Sulfonal: méthode de *Carius*.

4,390 mg. de sulfonal: 8,925 mg. de SO_4Ba,
3,825 „ „ „ : 7,85 „ „ „ .

$C_7H_{16}O_4S_2$ (228,24). Théorie: S = 28,09%. Trouvé: S = 27,92%, 28,20%.

Je tiens à exprimer ici ma vive reconnaissance au Professeur Dr. *H. Lieb* pour l'accueil si aimable qu'il m'a réservé et pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer. Je conserve aussi une profonde gratitude au regretté Dozent Dr. *A. Soltys* qui, avec une bienveillance inlassable, m'a fait profiter de sa grande expérience.

Résumé.

L'auteur décrit une méthode de lavage et d'isolement du précipité de sulfate de baryum en vue du microdosage du soufre par gravimétrie.

Le précipité, transvasé dans un tube de quartz taré, y est lavé et séparé des eaux de lavage par centrifugation et siphonnage automatique. Le précipité est ensuite désséché puis le tube est porté au rouge. On pèse après refroidissement.

L'auteur a vérifié que les tubes de quartz employés conservaient rigoureusement leur masse malgré un chauffage au rouge prolongé.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Technik beschrieben, die es gestattet, bei der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen den Bariumsulfatniederschlag ohne Verwendung eines *Pregl*schen Filterröhrchens oder eines Mikro-*Neubauer*-Tiegels zu wägen.

Nach dem in bekannter Weise vorgenommenen Aufschluß der organischen Substanz in der *Carius*-Mikrobombe oder im *Pregl*-Rohr wird der Inhalt der Bombe, bzw. des *Pregl*-Rohres in einer Proberöhre aus Jenaer Glas auf dem Wasserbad eingedampft. Bei Ausführung des Aufschlusses im *Pregl*-Rohr wird vor dem Eindampfen noch der Bariumsulfat-Niederschlag ausgefällt. Der Niederschlag wird hierauf unter Benützung einer Schnepfenfeder mit 1%iger Salzsäure aufgewirbelt und unter abwechselndem Nachspülen mit Äthylalkohol und 1%iger Salzsäure in eine gewogene Proberöhre aus Quarz übergeführt. Nach dem Zentrifugieren saugt man die überstehende Flüssigkeit ab, bringt den Niederschlag abermals mit 1%iger Salzsäure in Suspension, zentrifugiert und saugt neuerlich die überstehende Flüssigkeit ab. Dies wird noch zweimal wiederholt. Die Proberöhre mit dem Niederschlag wird sodann getrocknet, kurze Zeit zur Rotglut erhitzt und nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen. Eine einfache Apparatur ermöglicht eine leichte und wirksame Kontrolle darüber, ob beim Absaugen der Flüssigkeit keine Niederschlagsteilchen mitgerissen worden sind.

Summary.

A new technique is described for use in the determination of sulphur in organic substances; it enables the barium sulphate precipitate to be weighed without the employment of either a *Pregl* filter-tube or a micro *Neubauer* crucible.

After the organic substance has been decomposed by the customary methods using either a micro *Carius'* tube or a *Pregl* tube, the contents of the tube are transferred to a Jena glass test-tube, and evaporated on the water-bath. If a *Pregl* tube has been used for the attack on the substance, the barium sulphate is to be precipitated before the evaporation is carried out. The precipitate is then stirred up with 1% hydrochloric acid, and transferred to a previously weighed quartz test-tube by rinsing with ethyl alcohol and 1% hydrochloric acid alternately. After centrifuging, the supernatant liquid is withdrawn by means of suction, the precipitate again stirred up with 1% hydrochloric acid, and the supernatant liquid removed as before after centrifuging. These operations are repeated twice more. The test-tube containing the precipitate is then dried, heated to redness for a short time, cooled in a desiccator, and weighed. A simple device is given which affords a ready and effective means of ensuring that no fine particles of the precipitate have been carried away during the removal of the supernatant liquid.

1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure als Kupferreagens in der Tüpfelanalyse.

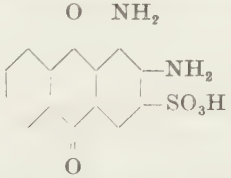
Von

H. E. Ballaban, Wien.

(Eingelangt am 29. März 1939.)

Von den vielen bekannten Kupferreagenzien haben jene, die sich durch hohe Empfindlichkeit, bzw. weitgehende Selektivität[1] auszeichnen, bereits Eingang in die Tüpfelanalyse gefunden[2]. Zu erwähnen wären da vor allem Benzoinoxim, Salicylaldoxim, Rubeanwasserstoffsäure, Ammoniumquecksilberrhodanid, p - Dimethylaminobenzylidenrhodanin sowie einige Reagenzien, die durch Überführung von Cupri- in Cuproverbindungen und eine damit verbundene Erhöhung des Oxydationspotentials von Cu(II)-salz durch Abfangen des Cu(I)-salzes einen Kupfernachweis gestatten (z. B. Benzidin, o-Tolidin).

Eine 1910 erschienene Arbeit von *R. Uhlenhuth*[3] über „Eine neue Reaktion auf Kupfer" scheint, sehr zu Unrecht, in der Fachwelt wenig Beachtung gefunden zu haben oder zumindest bereits der Vergessenheit anheimgefallen zu sein. Der Verfasser berichtet von der Beobachtung, „daß eine Lösung von 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure



in verdünntem Alkali durch Kupfersalzlösungen unter Bildung eines komplexen Salzes eine intensiv blaue Färbung annimmt, die auch bei

[1] Die Bezeichnung „spezifisch" bzw. „selektiv" wird hier im Sinne des Beschlusses der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" (vgl. Mikrochemie **22**, 258 [1937]; Mikrochim. Acta **1**, 253 [1937]) angewendet, wonach eine Reaktion (Reagens) als „spezifisch" gilt, wenn sie für *einen* Bestandteil ganz eindeutig ist. „Selektiv" ist eine Reaktion (Reagens) dann, wenn damit eine engere Auswahl von Bestandteilen getroffen werden kann.

[2] *F. Feigl,* Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 176 bis 184. Leipzig 1938.

[3] *R. Uhlenhuth,* Chemiker-Ztg. **99**, 887 (1910); Chem. Zbl. **1910 II**, 914.

sehr großer Verdünnung noch gut sichtbar ist". Das Reagens weist in alkalischer Lösung rotviolette Farbe auf, die bei positiver Cu-Reaktion nach kornblumenblau umschlägt. Der Autor kündige eine weitere Ausarbeitung dieser Reaktion an, jedoch wurde diese nicht mehr ausgeführt bzw. veröffentlicht.

Abschließend gibt der Verfasser an, daß die Reaktion eindeutig zu sein scheine, da andere Metallsalze diese Farbreaktion nicht geben. Im Widerspruch damit steht, daß *G. Malatesta* und *E. Di Nola*[1] dasl *Uhlenhuth*sche Reagens auch zum Nachweis von Kobalt und Nickel verwenden. Eine experimentelle Nachprüfung der Literaturangaben bestätigte, daß die 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure nur als weitgehend selektives Reagens zu bezeichnen ist.

Die meisten Kupferreaktionen werden in schwach mineral- oder essigsaurer Lösung ausgeführt, einige wenige benötigen neutrales oder schwach ammoniakalisches Milieu. Da die *Uhlenhuth*sche Reaktion als einzige in *ätzalkalischer* Lösung verläuft, weitgehend selektiv ist und überdies zu den empfindlichsten Nachweisen für Kupfer zählt, so erscheint die Ausarbeitung als Tüpfelreaktion hinreichend begründet.

1. Nachweis von Kupfer in reinen Lösungen.

a) Ausführung auf der Tüpfelplatte.

Ein Tropfen der neutralen oder sauren Probelösung wird auf der Tüpfelplatte oder in einem Mikrotiegel mit einem Tropfen der Reagenslösung versetzt, gut durchgemischt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Ein Farbumschlag von rotviolett nach kornblumenblau zeigt die Anwesenheit von Kupfer an. Bei ganz geringen Konzentrationen ergibt sich eine Mischfarbe. In diesem Fall empfiehlt es sich, nur einen Mikrotropfen der Reagenslösung anzuwenden und den Vergleich mit einer Blindprobe vorzunehmen.

Erfassungsgrenze: 0,02 γ; *Grenzkonzentration:* 1 : 2500000.

Reagenzien: 1. Lösung von 0,05 g 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure[2] in 100 ccm dest. Wasser. Die Reagenslösung ist gut haltbar.

2. 1 n-Natronlauge.

b) Ausführung auf dem Reagenspapier.

Ein Tropfen der neutralen oder tunlichst schwach sauren Probelösung wird auf das Reagenspapier (s. unten) gebracht, unter gelindem Erwärmen (Schwenken über leuchtender Bunsenbrennerflamme) *nahezu* eingedunstet und mit 1 n-Natronlauge zentral angetüpfelt. Je nach der Kupfer-

[1] *G. Malatesta* und *E. Di Nola*, Boll. Chim. Farm. **52**, 819 bis 823, 855 bis 860 (1913); Chem. Zbl. **1914 I**, 820.

[2] Darstellung des Reagens: vgl. Chem. Zbl. **1911 I**, 602.

konzentration der Probelösung erscheint auf dem rotvioletten Reagenspapier ein blauer Fleck oder Ring.

Reagenspapier: Als bestgeeignetes Papiermaterial kann das von der Firma Schleicher & Schull in den Handel gebrachte Filtrierpapier Nr. 598 g empfohlen werden. Man trankt schmale Streifen davon mit einer 0,05%igen wäßrigen Lösung von 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure und trocknet sie bei Zimmertemperatur. Das Reagenspapier ist gut haltbar.

2. Nachweis von Kupfer in ammoniakalischer bzw. ammonsalzhaltiger Lösung.

In ammoniakalischer Lösung kann der Nachweis ohne weiteres durchgeführt werden, jedoch ist auch in diesem Fall Natronlauge zuzusetzen. Nach *G. Malatesta* und *E. Di Nola*[1] wird die Farbe des Reaktionsproduktes durch Ammoniak etwas vertieft.

Die Anwesenheit von Ammonsalzen ist zu vermeiden, da hierdurch die Empfindlichkeit des Nachweises wesentlich verringert wird, bzw. die Reaktion ganz unterbleibt. Diese Störung kann auf folgende Art behoben werden.

1 bis 2 Tropfen der Probelösung werden in einem Mikrotiegel eingedunstet und schwach geglüht. Der Rückstand wird mit Säure aufgenommen, gegebenenfalls schwach erwärmt und die Reaktion wie auf S. 58 angegeben durchgeführt.

3. Nachweis von Kupfer neben Nickel und Kobalt.

Nickel- und Kobaltsalze geben mit einer alkalischen Lösung von 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure grünblaue bzw. dunkelblaue Färbungen, in konzentrierteren Lösungen ebenso gefärbte flockige Niederschläge. Der Nachweis von Kupfer neben diesen beiden störenden Kationen kann jedoch geführt werden, wenn man die nachfolgend beschriebene Arbeitsmethode einhält.

Ausführung:

1 Tropfen der neutralen oder tunlichst schwach sauren Probelösung wird auf einen Filtrierpapierstreifen gebracht und nach dem Trocknen (im Trockenschrank bei 90 bis 100°) mit einer SO_2-haltigen Kaliumrhodanidlösung angetüpfelt, worauf man neuerlich trocknet. Durch diesen Vorgang wird vorhandenes Kupfer in das schwer lösliche Kupfer(I)-rhodanid übergeführt und im Papier fixiert. Um nun die Nickel- und Kobaltsalze zu entfernen, wird das Papier in destilliertem Wasser gebadet. Man wechselt sechs- bis achtmal das Waschwasser, nachdem man es je eine halbe Minute in ständiger leichter Bewegung einwirken gelassen hat. Nachher muß neuerlich getrocknet werden (Trockenschrank), worauf man mit der

[1] *G. Malatesta* und *E. Di Nola*, vgl. Fußnote 1, S. 58.

alkalischen Reagenslösung antüpfelt. Bei positiver Reaktion entsteht ein kornblumenblauer Fleck oder Ring. Trotzdem das Kupfer als Kupfer(I)-rhodanid vorliegt, setzt es sich glatt mit 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure zu dem blauen Komplexsalz um.

Reagenzien: 1. SO_2-haltige Kaliumrhodanidlösung: Man vermischt kurz vor Gebrauch 1 n-Kaliumrhodanidlösung und schwefelige Säure im Verhältnis 2 : 1.

2. Alkalische Reagenslösung: Lösung von 0,05 g 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure in 50 ccm destilliertem Wasser + 50 ccm 1 n-Natronlauge.

4. Nachweis von Kupfer in Mineralien und Gemischen.

Eine Überprüfung der Selektivität der Reaktion ergab, daß außer Cu, Ni und Co kein Metallion eine Umsetzung mit dem Reagens zeigt. Die Überprüfung erstreckte sich auf alle normalen Bestandteile von Legierungen und Gesteinen. Allerdings ist zu beachten, daß infolge des ätzalkalischen Reaktionsmilieus je nach den vorhandenen Begleitstoffen mehr oder minder gefärbte Hydroxyde, Oxydhydrate oder Oxyde ausfallen, die das Ergebnis des Nachweises schwer beobachtbar machen. Die Reaktion wird nicht beeinträchtigt von Elementen, deren Hydroxyde, Oxydhydrate oder Oxyde entweder im Überschuß des Alkalihydroxyds löslich sind (z. B. Pb, Sn, Zn, Al, Be usw.) oder weiß (z. B. Bi, Cd, Ti, Th usw.) bzw. nur schwach gefärbt (z. B. Mn) ausfallen. In den beiden letzten Fällen erscheinen die Niederschläge bei positiver Reaktion gleichmäßig blau angefärbt.

Durch eine zweckmäßige Auswahl der Arbeitsmethode können etwaige Schwierigkeiten überwunden werden. So sei auf die Isolierung des Kupfers als Kupfer(I)-rhodanid (vgl. 3., S. 59) hingewiesen. Man kann auch die Probelösung mit Ammoniak fällen und das Kupfer als komplexes Amminsalz isolieren. Der weitere Nachweis wird dann nach 2., S. 59 geführt.

Die Störung durch Quecksilbersalze kann durch Abglühen von 1 bis 2 Tropfen der Probelösung in einem Mikrotiegel behoben werden.

Silbersalze werden durch Zusatz von Chloridionen als unlösliches Silberchlorid maskiert, welches die Erkennung des Farbumschlages nicht behindert.

Neben gefärbten Niederschlägen, z. B. $Fe(OH)_3$, ist die blaue Farbe des Cu-Komplexsalzes ohne weiteres erkennbar, wenn man dafür Sorge trägt, daß sich der gefällte Niederschlag zusammenballt (Erwärmen, Anblasen, Rühren); gegebenenfalls hilft Zentrifugieren in einem *Emich*schen Spitzröhrchen.[1]

[1] Vgl. *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 30, Abb. 9. München 1926.

Bezüglich des Nachweises von Kupfer neben anderen Elementen sei insbesondere auf die Ausnützung der Kapillar- und Adsorptionserscheinungen bei Tüpfelreaktionen[1] hingewiesen.

Die Ausführung des Nachweises auf dem imprägnierten Filtrierpapier ermöglicht in vielen Fällen eine Trennung der Bestandteile der Probelösung. Verfährt man nach der Ausführungsvorschrift 1 b (S. 58), so tritt schon beim Aufbringen der Probelösung die kapillare Trennungswirkung des Papieres ein. Verstärkt wird diese Erscheinung durch das Antüpfeln mit Natronlauge. Ionen, welche mit den Hydroxylionen Niederschläge geben, bilden primär Hydrosole von zumeist positiver Ladung. Dieses kolloide Stadium wird aber rasch durchlaufen, da die ungleichsinnig geladenen Papierkapillaren das Sol rasch zur Koagulation bringen und das Weiterwandern verhindern.[2] Anders steht es aber mit dem Kupferkomplexsalz der 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure, welches sich in wäßriger Lösung weiter ausbreitet und um die Niederschlagszone einen blauen Ring bildet. Bekanntlich kommt es dabei gewissermaßen zu einer Filtration in der Ebene des Papieres und das Filtrat sammelt sich rings um den Niederschlagsfleck in einer konzentrischen Randzone an.

Abb. 1. (2/3 nat. Gr.)

Wie die meisten anderen Kupferreaktionen, so wird auch der *Uhlenhuth*sche Nachweis durch Anwesenheit von Cyanidionen verhindert. Durch Abrauchen eines Tropfens der Probelösung mit etwa 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wird diese störende Maskierung des Kupfers behoben.

Oxalsäure, Seignettesalz (Weinsäure) und Phosphate beeinträchtigen die Reaktion nicht oder vermindern die Empfindlichkeit nur unwesentlich.

5. Nachweis von Kupfer in Legierungen.

Die hohe Empfindlichkeit des Nachweises macht ihn besonders für die Legierungsanalyse geeignet. Vorzüglich bewährt er sich bei Elektron- und Leichtmetallen, da es mühelos gelingt, in diesen Legierungen noch einen Kupfergehalt von Hundertstelprozenten nachzuweisen.

Sehr zweckmäßig erwies sich die Verwendung der Tüpfeleprouvette nach *F. Pavelka*.[3] Von der zu untersuchenden Legierung werden einige Spänchen in dem kleinen Apparat gelöst; es genügen hierzu 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure oder Königswasser. Nach erfolgter Lösung engt

[1] *F. Feigl*, a. a. O., S. 123 bis 136, Kap. 9: „Kapillarerscheinungen bei Tüpfelreaktionen".

[2] Über die Rolle der elektrischen Ladung bei Kapillarerscheinungen im Papier vgl. *F. Fichter* und *N. Sahlbom*, Kolloid-Beih. 2, 79 (1910); Kolloid-Z. 8, 1 (1911); *T. Malaski*, Kolloid-Z. 23, 229 (1918).

[3] *F. Pavelka*, Mikrochemie 4, 200 (1926).

man etwas ein, wodurch bei der nachfolgenden Ausführung der Reaktion eine zu hohe Säurekonzentration vermieden wird, und nimmt mit einigen Tropfen destilliertem Wasser auf. Durch Neigen der Tüpfeleprouvette kann die Probelösung verlustfrei tropfenweise auf das Reagenspapier oder auf die Tüpfelplatte gebracht werden.

Strichtafelverfahren.

Handelt es sich darum, Kupfer auf einfache Weise und ohne sichtbare Beschädigung des Untersuchungsobjekts in Legierungen (Münzen), Metallüberzügen oder Schmuckgegenständen nachzuweisen, so ist folgende Arbeitsmethode empfehlenswert:

Auf einer sog. Strichtafel (aus Biskuitporzellan) — im Notfall ist auch der unglasierte Rand der Unterseite einer Abdampfschale verwendbar — wird mit dem zu untersuchenden Material ein kräftiger Strich gezogen. Man befeuchtet nun diesen Abstrich mittels eines dünnen Glasstabes mit Salpetersäure oder Königswasser und dunstet durch vorsichtiges Befächeln mit einer Flamme die Lösung ein. Ein Überhitzen ist dabei unbedingt zu vermeiden. Hierauf preßt man auf die noch lauwarme Strichtafel einen Streifen des mit 1 n-Natronlauge befeuchteten Reagenspapieres. Nach etwa einer halben Minute hebt man ab und beobachtet bei positivem Ergebnis einen blauen Abdruck des Abstriches (Spiegelbild!).

Überprüfte Legierungen:

Messing	**Cu**	**58,46%**	Elektronmetalle	
	Zn	41,33%	1. **Cu**-Gehalt	**4,27%**
	Si	0,17%	2. **Cu**-Gehalt	**0,26%**
	Sn	0,05%	3. **Cu**-Gehalt	**0,04%**
Speziallegierung	Ni	74,56%	Gotisches Schmuckstück	
	Cr	18,42%	(S-Haken)	
	Mn	2,40%	Hauptmenge	Ag
	Cu	**0,51%**	**Nebenmenge**	**Cu**
	Fe	0,49%	Spuren	Au
	Mo	0,42%		
	Si	0,01%		

Ergebnis: Stets *deutlich* positiv!

Zusammenfassung.

Die Farbreaktion von Kupfer mit 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure wurde für die Tüpfelanalyse ausgewertet und weist in Form eines Tüpfelnachweises die Erfassungsgrenze von 0,02 γ Cu auf. Für den Kupfernachweis in ammoniakalischer (ammonsalzhaltiger) Lösung, neben

Nickel und Kobalt, ferner in Gemischen, Mineralien und Legierungen werden besondere Arbeitsvorschriften angegeben. Der Nachweis eignet sich insbesondere für die qualitative Analyse von Elektron- und Leichtmetallen.

Summary.

The colour given by a copper compound with 1,2-diaminoanthraquinone-3-sulphonic acid has been adapted for use a spot test; in this connection it possesses a limit of identification of 0,02 γ Cu. Special methods of procedure are given for the detection of copper in ammoniacal solution, in the presence of nickel and cobalt, and also in mixtures, minerals, and alloys. The test is especially suitable for the qualitative examination of electron metal and light metals.

Résumé.

La réaction colorée du cuivre avec l'acide 1,2-diamino-anthraquinone-3-sulfonique a été adaptée à l'analyse à la touche et atteint, lors de l'identification à la touche, une limite de perceptibilité de 0,02 γ. On donne des directives particulières pour identifier le cuivre en solution ammoniacale (contenant des sels d'ammonium), en présence de nickel et de cobalt, ainsi que dans des mélanges, dans des minéraux et dans des alliages. L'identification sert en particulier à l'analyse qualitative de l',,Elektronmetall" et des métaux légers.

Chemical Laboratory, University College of Science, Calcutta

Quinaldinic Acid as a Micro-reagent

IV. Estimation of Zinc in the presence of Copper, or of Silver and Mercury

By

Priyada Ranjan Rây and **Tripura Charan Sarkar**

(Received March 30, 1939)

In previous communications of this series[1] the micro-estimation of zinc in presence of manganese, alkaline earths, magnesium, iron, aluminium, uranium, beryllium, titanium, phosphorus and arsenic by means of quinaldinic acid, as well as that of copper in presence of cadmium, lead, cobalt, nickel, manganese, arsenic, phosphorus, alkaline earths and magnesium by the same reagent have been described. The determination of zinc in presence of copper, or vice versa, is a task frequently met with in analytical work; and a rapid but accurate process for this would make an welcome addition to the repertory of our analytical methods. Under ordinary conditions with quinaldinic acid as reagent the method is unsuccessful in spite of the ready solubility of zinc quinaldinate in dilute mineral acids, while the corresponding copper salt is insoluble even at the boiling temperature. The estimation in this case fails owing to co-precipitation of zinc with the copper salt. A method has now been developed for estimating zinc as quinaldinate in the presence of copper by masking the reaction of the latter by means of thiourea, which, as is well-known, forms with cuprous copper a complex cation stable in acid solutions. The same process succeeds for the estimation of zinc as quinaldinate in the presence also of silver and mercury, as these too form similar complex cations with thiourea. The macro-procedures for these estimations have recently been published by *Rây* and *Dutt*.[2] The present paper deals with the micro-adoptation of the same.

Procedure

For the test-estimations doubly recrystallized potassium zinc sulphate, $K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6\ H_2O$, was employed. About 1–7 mg., of the salt, corres-

[1] *P. Rây* and *M. K. Bose*, Mikrochemie **17**, 11 (1935); **18**, 89 (1935); *P. Rây* and *J. Gupta*, Mikrochemie **17**, 14 (1935).

[2] *P. Rây* and *N. K. Dutt*, Z. analyt. Chem. **115**, 265 (1939).

ponding to 0,15 to 1 mg. of metallic zinc, was weighed in a micro-beaker and dissolved in a few drops of water. Varying quantities of copper solution (0,2 to 0,4 ccm. of a copper sulphate solution, containing 1% copper) was added to it; 0,3 to 0,5 ccm. of a freshly prepared 20% sodium bisulphite solution, depending on the amount of copper present, was now added to the mixed solution in the beaker to reduce the cupric to the cuprous state, as cupric salts react with thiourea forming a complex cuprous cation with separation of sulphur or sulphur-rich compounds. This was followed by the addition of one to two drops (0,05 ccm.) of glacial acetic acid and 1 to 1,5 ccm. of a 10% thiourea solution, also depending upon the amount of copper added. The addition of thiourea, which must be added drop by drop, with stirring, gives rise to a white precipitate. This, however, dissolves gradually in the cold, but rapidly on warming on the water-bath. The beaker with the solution was then heated on the water-bath and zinc precipitated from the hot solution by adding, drop by drop with stirring, an excess of sodium quinaldinate solution (1% quinaldinic acid), which varied from 0,2 to 1 ccm. according to the zinc content of the sample. The precipitate was allowed to settle on the water-bath and then filtered through *Emich*'s asbestos packed filter-stick. It was washed 5 6 times with hot water, using 0,5 to 1 ccm. for each washing, and then dried as usual for ten minutes in a current of air at 125° C. in the *Benedetti-Pichler* drying apparatus. Weighing was made in an air-damped Bunge micro-balance. The precipitate of zinc quinaldinate, $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$, contains 15,29% Zn.

The same procedure can be followed for estimating zinc in the presence of mercury and silver, omitting, however, the addition of sodium bisulphite which, in these cases, is not only unnecessary, but spoils the estimation by precipitating mercurous salts or metallic silver, which do not dissolve in thiourea solution. When, however, zinc is to be estimated in the presence of copper and mercury or silver, or both, sodium bisulphite has to be added, but its reducing action upon mercury or silver under these circumstances can be rendered ineffective by the previous addition of potassium iodide. The complex mercuri-iodide and the precipitated silver iodide are not reduced by sodium bisulphite. The precipitate of silver iodide is, however, readily soluble in thiourea solution. This procedure was followed in the estimation of zinc in presence of copper, mercury and silver by the macro-method. Attempts to adopt it for the micro-estimation of zinc in the presence of all these latter metals together did not, however, lead to dependable results on account of the difficulty of manipulating a solution with a high concentration of the various salts used as reagents. In the macro-method, on the other hand, the solution could be diluted to the desired volume to avoid the disturbing effects.

The results of estimation of zinc in presence of copper, or of mercury and silver, are shown in the following table.

Weight of the double salt mg.	Copper added mg.	20% Sod. bisulphite sol-ccm.	10% Thiourea sol-ccm.	Reagent ccm.	Zn-ppt. mg.	Zn-found mg.	Zn-calc. mg.
3,9500	2,0	0,30	1,0	0,50	3,800	0,5811	0,5822
3,0210	2,5	0,40	1,0	0,50	2,930	0,4480	0,4452
8,4230	3,0	0,50	1,20	1,00	8,146	1,2460	1,2430
4,6820	3,5	0,50	1,25	0,60	$4,501_0$	0,6880	0,6870
2,0770	4,0	0,50	1,50	0,40	2,006	0,3066	0,3062
1,1910	4,0	0,50	1,50	0,30	$1,157_0$	0,1768	0,1756
1,4544	4,0	0,50	1,50	0,30	$1,406_7$	0,2150	0,2143
0,8544	4,0	0,50	1,50	0,30	$0,835_4$	0,1276	0,1266
0,5555	4,0	0,50	1,50	0,30	$0,534_2$	0,0817	0,0819
1,2100	4,0	0,50	1,50	0,30	$1,182_0$	0,1792	0,1783
5,6360	2,5 Hg 2,5 Ag	—	1,50	1,20	$5,447_0$	0,8328	0,8308

Summary

A method for the micro-estimation of zinc by means of quinaldinic acid in the presence of copper, silver or mercury individually, or in the presence of both silver and mercury, is described. It depends upon the use of thiourea for masking the reaction of copper, mercury and silver ions with which it forms stable complexes in acid solution. In the case, where copper is present, a previous addition of sodium bisulphite is necessary to reduce the cupric to cuprous ion. Zinc is precipitated as usual in acetic acid solution by the addition of sodium quinaldinate.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren für die mikroanalytische Bestimmung von Zink mit Chinaldinsäure bei Anwesenheit von Kupfer bzw. Silber oder Quecksilber (eines jeden für sich allein) oder von Silber und Quecksilber nebeneinander angegeben. Es beruht auf der Anwendung von Thioharnstoff zur Maskierung der Reaktion der Ionen des Kupfers, Silbers und Quecksilbers, mit denen Thioharnstoff in saurer Lösung stabile Komplexverbindungen liefert. Falls Kupfer anwesend ist, muß vorher das Cu(II)-ion durch Natriumbisulfit zum Cu(I)-ion reduziert werden. Das Zink wird wie sonst in essigsaurer Lösung durch Zugabe von Natriumchinaldinat gefällt.

Résumé.

On décrit une méthode pour le micro-dosage du zinc au moyen de l'acide quinaldique, en présence de cuivre, d'argent ou de mercure séparément ou en présence de l'argent et du mercure simultanément. Cette méthode est basée sur l'emploi de la thio-urée pour masquer la réaction des ions de cuivre, mercure et argent avec lesquels elle forme des complexes stables en solution acide. Au cas où le cuivre serait présent, une addition préalable de bisulfite de sodium est nécessaire pour réduire le ion Cu II en ion Cu I. Le zinc est précipité comme d'habitude dans une solution d'acide acétique en ajoutant du quinaldate de sodium.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck. Vorstand: Prof. Dr. *L. Kofler*.

Über den Nachweis von Ammoniak, Calcium und Strontium mit organischen Nitroverbindungen.

Von

R. Fischer.

(Eingelangt am 30. März 1939.)

Zum Nachweis von Ammoniak steht eine Anzahl von Proben zur Verfügung. Hochempfindlich sind Trübungsreaktionen vom Typus des *Neßler*schen Reagens. Etwas weniger empfindlich sind, abgesehen vom Ammoniummagnesiumphosphat, die Fällungsreaktionen. Die Ammoniumsalze organischer Nitroverbindungen zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit, Sublimierbarkeit und besondere Löslichkeitsverhältnisse aus. Auf dieser Basis läßt sich ein empfindlicher mikrochemischer Nachweis von Ammoniak aufbauen, der trotz seiner Ausführung auf dem Objektträger oder im Mikrobecher die Empfindlichkeit der Farben- und Trübungsreaktionen erreicht, jedoch den großen Vorteil besitzt, daß die erhaltene Verbindung in Kristallen erhalten wird, die wieder auf physikalischem Wege identifiziert werden können. Als Reagenzien können Pikrinsäure, Dinitro-α-naphthol, Trinitroresorcin Verwendung finden. Bei den Versuchen hat sich gezeigt, daß das Ammoniumpikrat für die Identifizierung von Ammoniak am geeignetsten ist. Das Prinzip der Methode beruht auf der Löslichkeit des Reagens, in diesem Fall der Pikrinsäure, in Chloroform (ferner auch Tetrachloräthan, Trichloräthylen) und der Unlöslichkeit des Ammoniumsalzes in diesen Lösungsmitteln. Dadurch wird die Trennung von Reagens und Reaktionsprodukt ermöglicht. Die Sublimierbarkeit erleichtert die Identifizierung.

Vorerst seien die Eigenschaften des Ammoniumpikrats näher beleuchtet. Das Ammoniumpikrat kristallisiert in mehreren Modifikationen. Es sublimiert (Sublimationseinrichtung nach *R. Fischer*[1]) bei 130 bis 140°, 5 mm Abstand und Vakuum in schönen Kristallen. In den Sublimaten (s. Abb. 1) lassen sich zweierlei Kristallformen erkennen:

1. Gelbe, quadratische und rechteckige, körperliche, häufig zu Aggregaten verwachsene, nicht immer klar durchsichtige Kristalle. Beim

[1] *R. Fischer*, Mikrochemie **15**, 247 (1934).

Erhitzen auf dem Mikroschmelzpunktapparat wandeln sie sich bei 180 bis 200° um und sublimieren stark. Es entstehen lange Spieße, die dann bei 260 bis 270°, häufig jedoch um 265° schmelzen.

2. Gelbgrüne, rautenförmige, meist einzeln liegende, seltener verwachsene Kristalle, die klar durchsichtig sind. Diese zeigen bei 240° eine Änderung der Struktur, es schießen dann Nadeln heraus, die bei 260 bis 270° so wie die unter 1 beschriebenen schmelzen.

Nach dem Gesagten sind jedoch beide *primär* vorhandenen, unter 1 und 2 erwähnten Kristalle als metastabile anzusehen, da beide vor dem endgültigen Schmelzen eine Umwandlung erleiden.

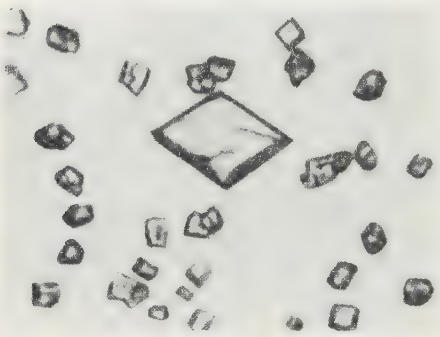


Abb. 1. Ammoniumpikrat. Vakuumsublimat, zweierlei Kristalle, beide sind metastabile Formen. Vergr. 60fach.

Aus wäßriger Lösung erhält man stengelige Kristalle von gelbgrüner Farbe. Beim Erhitzen beobachtet man bei 220° das Darüberlaufen einer Flüssigkeit und starke Sublimation, bei 240° erst Änderung der Struktur (sofern bei dieser Temperatur noch ursprüngliche Kristalle überhaupt vorhanden sind). Bei 245 bis 247° schmelzen die sublimierten Kristalle. Häufig kommt es nicht dazu, denn es bilden sich an einer Ecke des Präparates lange Spieße, die die im Schmelzen begriffenen oder noch ungeschmolzenen Kristalle umwandeln. Diese Nadeln, die als stabile Modifikation anzusehen sind, schmelzen bei 260 bis 270°, am häufigsten um 265°. Für den im folgenden zu beschreibenden Nachweis von Ammoniak haben die erwähnten Formen und Umwandlungen insofern Interesse, als sie bei der Mikroschmelzpunktbestimmung beobachtet werden. Es kommt bei Vorhandensein geringer Substanzmengen nämlich vor, daß Kristalle aus wäßriger Lösung (s. oben) bei 245 bis 247° schmelzen und die entstandenen Tropfen infolge mangelnder Kristallkeime sich nicht mehr in die stabile Form umwandeln. Jedenfalls trägt die Kenntnis der Eigenschaften und Umwandlungen des Ammoniumpikrats zur Sicherheit der Identifizierung bei.

Der Nachweis von Ammoniak mit Pikrinsäure.

Reinste Pikrinsäure wird in alkohol-, ammoniak- und wasserfreiem Chloroform zu etwa 0,5% gelöst und stellt eine farblose Flüssigkeit dar. Zum Versuch wird ein Tropfen einer solchen Lösung auf einem Objektträger oder Deckglas verdunstet. Das Auseinanderfließen des Tropfens wird vermieden, indem man einen erhitzten Metallblock verwendet,

der ein etwa 6 mm messendes rundes Loch besitzt. Man legt den Objektträger auf und bringt den Tropfen auf die über dem Loch befindliche Stelle. Der nach dem Verdunsten hinterbleibende Rückstand stellt das Reagens dar. Er wird mit einem Tropfen alkali- und ammoniakfreiem Wasser befeuchtet. Man kann auch so vorgehen, daß man den Objektträger mit der Substanz nach unten auf den Hals eines Erlenmeyerkolbens setzt, in dem etwa 20 ccm mit einem Tropfen Phosphorsäure angesäuertes Wasser erhitzt werden. Der Objektträger beschlägt sich mit einigen Tropfen, die die dort befindliche Pikrinsäure zum Teil lösen. Dieser Reagenstropfen wird nun in entsprechender Weise mit dem auf Ammoniak zu untersuchenden Material zusammengebracht, sei es in der Mikrogaskammer, im Mikrobecher oder mit Hilfe einer Eprouvette. Das zu untersuchende Material wird alkalisiert, und zwar, um Störungen durch Amine zu vermeiden, mit Magnesiumoxyd versetzt und auf 90 bis 100° erwärmt. Der entweichende Ammoniak wird von der Pikrinsäure absorbiert. Nach Beendigung der Reaktion verdunstet man den inzwischen vergrößerten Flüssigkeitstropfen langsam auf einer schwach angewärmten Heizplatte. Dabei ist der Objektträger mit einem Wägeglasdeckel oder einem Uhrglas zu bedecken, damit der Ammoniak der Luft nicht störend einwirkt. Besser ist es jedoch, in einem kleinen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure die Verdunstung durchzuführen. Der eingetrocknete Rückstand, der bei Vorhandensein von Ammoniak deutlich gelb gefärbt ist, wird nach dem Erkalten mit trockenem, alkoholfreiem Chloroform vorsichtig gewaschen. Die unverbrauchte Pikrinsäure löst sich hierbei und das Ammoniumsalz bleibt, da vollkommen unlöslich, als gelb gefärbter Rückstand übrig. Dieser Rückstand wird unter dem Mikroskop betrachtet. Er ist meist schon kristallin. Man unterscheidet rechteckige Kristalle, Prismen und Spieße, sofern das Verdunsten des Reagenstropfens nicht zu rasch, etwa in 3 bis 4 Minuten, erfolgt ist. Die erhaltenen Kristalle werden nun genauer charakterisiert.

1. *Durch ihre Sublimierbarkeit:* Die Sublimation führt man bei 170 bis 180° und Deckglasabstand von 0,2 mm durch und fängt die Kristalle (Rauten, Körner oder rechteckige Formen) auf einem mäßig gekühlten Deckglas auf. Bei zu starker Kühlung erhält man keine Kristalle, sondern einen amorphen Beschlag. Zur Kühlung verwendet man am besten einen Hohlstopfen aus Glas mit einem abgebrochenen Griff, durch den das Innere mit Wasser oder Xylol gefüllt werden kann. Diese Sublimation kann sowohl auf dem Sublimationsapparat unter Lupenbetrachtung als auch auf dem Mikroschmelzpunktapparat durchgeführt werden.

Ist genügend Substanz da, so kann 2. zur *Mikroschmelzpunktbestimmung* geschritten werden. Infolge der Flüchtigkeit des Ammoniumpikrats kann es vorkommen, daß bei geringen Mengen (unter 5 γ) die Schmelzpunktbestimmung nicht gelingt, d. h. die Substanz sich vor Er-

reichen der Schmelztemperatur verflüchtigt. Wie wir später sehen werden, ist die Bestimmung, d. h. zahlenmäßige Festlegung des Schmelzpunktes zur sicheren Identifizierung nicht unbedingt nötig, da allein die Unlöslichkeit in Chloroform und die Sublimierbarkeit andere Substanzen, wie Amine, ausschließt.

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich noch Mengen bis herab zu 0,1 γ Ammoniak nachweisen. Diese hohe Empfindlichkeit wird unter anderem dadurch ermöglicht, daß das Molekulargewicht des Ammoniumpikrats 14,5mal größer ist als das des Ammoniaks. Die Empfindlichkeit ist so groß, daß kurze Zeit nach dem Verdunsten eines Tropfens pikrinsäurehaltigen Chloroforms auf dem Objektträger die vorerst noch weißen, durchscheinenden Kristalle sich mit einer gelben Schicht überziehen, die in Chloroform schon nicht mehr löslich ist und aus Ammonpikrat besteht. Diese Reaktion mit dem in der Laboratoriumsluft allgegenwärtigen Ammoniak ist besonders intensiv, wenn die Pikrinsäure erwärmt wird. Es gelingt z. B. kaum, Pikrinsäure quantitativ zu sublimieren (Sublimationstemperatur um 100°). Es bleibt immer ein Rest, der aus Ammoniumpikrat besteht.

Soll ein Quantum Luft auf Ammoniak untersucht werden, so füllt man 0,1 ccm einer Lösung von Pikrinsäure in reinem, destilliertem, alkali- und ammoniakfreiem Wasser in ein Röhrchen von etwa 0,2 ccm Fassungsraum und läßt mit Hilfe einer eingesenkten Kapillare die zu untersuchende Luft durchperlen. Sodann wird die Flüssigkeit auf dem Objektträger verdunstet und wie oben weiterbehandelt. Beschickt man das Röhrchen mit einer verdünnten Lösung von Pikrinsäure in Chloroform, dann fällt das Ammoniumpikrat in gelben Kristallen aus. Das im Glas vorhandene Alkalimetall stört die Reaktion an sich nicht, da das in Chloroform allerdings auch unlösliche Natrium- und Kaliumpikrat *nicht* sublimierbar ist. Es ist jedoch beim Arbeiten mit geringen Mengen zu empfehlen, Quarzobjektträger und Quarzröhrchen zu verwenden.

Von Substanzen, die diese Reaktion stören könnten, kämen in erster Linie Amine in Frage, die jedoch beim Alkalisieren mit Magnesiumoxyd nicht freigemacht werden. Trotzdem wurden einige Amine in dieser Richtung untersucht. Die mit Pikrinsäure erhaltenen Reaktionsprodukte waren jedoch entweder in Chloroform löslich oder nicht sublimierbar: Diäthylaminpikrat löslich in Chloroform, nicht sublimierbar; Isobutylaminpikrat löslich in Chloroform, nicht sublimierbar, Schmelzpunkt um 150°; Allylaminpikrat unlöslich in Chloroform, nicht sublimierbar, Schmelzpunkt 145 bis 146°; Isoamylaminpikrat löslich in Chloroform, nicht sublimierbar, Schmelzpunkt unter 150°; Dimethylaminpikrat löslich in Chloroform, nicht sublimierbar. Auch Pyridin und Nicotin stören nicht.

Abschließend sei noch erwähnt, daß die käufliche Pikrinsäure besonders dann, wenn sie durch mangelhaften Verschluß der Laboratoriumsluft

ausgesetzt ist, oft deutlich erkennbare Mengen von Ammoniumpikrat enthält, was man einerseits am rauhen und körnigen Aussehen der Kristallnadeln erkennt und anderseits dadurch nachweisen kann, daß beim Lösen in Chloroform ein kleiner Teil ungelöst bleibt, der als pikrinsaures Ammonium leicht erkannt wird. Völlig reine Pikrinsäure ist kaum gelb gefärbt. Eine intensivere Farbe deutet bereits auf Verunreinigung. Zu bemerken ist auch, daß andere Salze, wie das Kalium- und Natriumsalz, auch in Chloroform unlöslich sind. Diese Salze zeigen keinen Schmelzpunkt und sublimieren nicht, sondern verkohlen über 300°.

Auch eine Anzahl anderer Nitrokörper bildet solche kristallisierte Ammoniumsalze, die dieselben Eigenschaften besitzen wie das Ammoniumpikrat: Sie sind in Chloroform unlöslich und sublimierbar.

Besonders hervorzuheben und in gleicher Weise wie die Pikrinsäure verwendbar ist das Trinitroresorcin.

Die Styphninsäure kristallisiert in zwei Modifikationen *(R. Fischer*[1]*)*. Das Ammoniumsalz erhält man aus Wasser in Form von flachen Nadeln, Prismen und Spießen. Bei der Sublimation um 140° im Vakuum bei 6 mm Abstand oder um 150° bei 0,2 mm Abstand ohne Vakuum entstehen Prismen, Zwillinge und Aggregate (s. Abb. 2). Der Mikroschmelzpunkt liegt bei 252 bis 254°. Vor dem Schmelzen beobachtet man starke Sublimation — wenn diese auch nicht so stark ist wie beim Ammoniumpikrat —, aus größeren Kristallen wachsen Nadeln und Spieße heraus. Die Empfindlichkeit des Ammoniaknachweises ist ungefähr gleich wie bei der Pikrinsäure. Das Molekulargewicht ist 14,4mal so hoch wie das des Ammoniaks.

Abb. 2. Ammoniumstyphnat. Vakuumsublimat. Vergr. 60fach.

Dinitro-α-naphthol kristallisiert in zwei Modifikationen. In Vakuumsublimaten (erhalten bei 100 bis 110°, 5 mm Abstand) findet man:

1. körnige dunkle Kristalle, Mikroschmelzpunkt 133 bis 134°, metastabile Form;

2. prismatische, grobe Kristalle, an den Enden etwas verjüngt, Mikroschmelzpunkt 139 bis 140°, stabile Form.

Die Ammoniumverbindung, Mikroschmelzpunkt 179 bis 180°, bildet dunkelgelbe Nadeln, unlöslich in Chloroform, die jedoch nicht unzersetzt

[1] *R. Fischer*, Mikrochemie **19**, 38 (1935).

sublimierbar sind. Bei der Sublimation spaltet sich die Verbindung zum Teil in Ammoniak und das Reagens, d. h. es scheinen bei etwa 120 bis 130° im Vakuum beide Substanzen, das Reagens und die Ammoniumverbindung, nebeneinander im Mikrosublimat auf (s. Abb. 3). Auch bei der Sublimation mit Deckglasabstand tritt die Spaltung ein, wenn es auch zuweilen gelingt, bei raschem Arbeiten ein Sublimat, bestehend aus der reinen Ammoniumverbindung, zu erhalten. Obwohl das Reagens als solches sehr empfindlich ist *(G. Klein* und *M. Steiner*[1]*)* — das Molekulargewicht ist 13,7mal größer als das des Ammoniaks —, so ist das Reagens für die oben beschriebene Methodik nicht so gut zu gebrauchen wie die Pikrinsäure und die Styphninsäure.

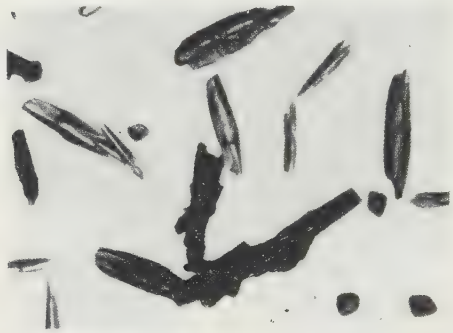


Abb. 3. Vakuumsublimat. Die undurchsichtigen, in Wirklichkeit gelben Kristalle sind Dinitro-α-naphthol-Ammonium. Die durchsichtigen sind Dinitro-α-naphthol, die körnigen Kristalle die metastabile Form dieser Verbindung. Vergr. 60fach.

Die drei behandelten Reagenzien auf Ammoniak sind in Chloroformlösung verhältnismäßig haltbar, da nach etwaigem Zutritt von Ammoniak ein Niederschlag entsteht (siehe oben!) und die überstehende Flüssigkeit, sofern sie klar zur Verwendung gelangt, noch immer brauchbar ist. Andere Nitrokörper sind weniger gut verwendbar, wie:

Tetranitrophenolphthalein: es entstehen Kristalle, die nicht sublimierbar sind und um 247 bis 248° schmelzen;

Hexanitrodiphenylamin: man erhält nicht sublimierbare Kristalle, die unscharf bei 240 bis 250° schmelzen.

Trinitrophloroglucin: man erhält Kristalle, die bei 180 bis 200° sublimieren und einen Schmelzpunkt um 220° zeigen.

Über einige Salze der Pikrolonsäure sei gesondert berichtet. Das Ammoniumsalz ist unlöslich in Chloroform und kristallisiert aus Wasser in schönen Stengeln und Prismen mit dachförmig abgeschrägten Enden. Bei 170 bis 190° sind diese Kristalle im Vakuum sublimierbar und bilden verschieden lange, zugespitzte Nadeln. Diese schmelzen bei 250 bis 260° unter Zersetzung. Sublimate zeigen manchmal einen konstanteren Schmelzpunkt bei 252 bis 254°. Andere Salze der Pikrolonsäure: Natriumsalz: dünne, in Büscheln angeordnete, bräunliche Nadeln, Doppelbrechung undeutlich. Ein Schmelzpunkt ist an diesen Kristallen

[1] *G. Klein* und *M. Steiner*, Jb. Bot. **68**, 602 (1928).

schwer festzustellen. Oft scheinen sie schon bei 100 bis 150° geschmolzen. Dann bleiben die Konturen wieder bis 300° unverändert.

Kaliumsalz: etwas größere, oft geschwungene Nadeln mit deutlicher Doppelbrechung. Schmelzpunkt nicht bestimmbar.

Calciumsalz: Dieses bildet körnige, vielflächige Kristalle oder solche mit rechteckigem Umriß und abgeschnittenen Ecken. Beim Erhitzen auf dem Mikroschmelzpunktapparat trüben sie sich um 80°. Es entweicht hierbei Kristallwasser. Der Schmelzpunkt liegt sehr unscharf gegen 250°. Abb. 4 zeigt diese Kristalle. Wegen der guten Kristallisierbarkeit des Calciumsalzes wurde die Pikrolonsäure bereits von *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*[1] zur quantitativen Bestimmung des Calciums verwendet. *L. Kofler* und *F. A. Müller*[2] erwähnen, daß beim Verdunsten einer wäßrigen oder schwach alkoholischen Pikrolonsäurelösung außer den um 118° schmelzenden Kristallen der Pikrolonsäure noch andere entstehen, und zwar 1. körnige, gut entwickelte, flächenreiche Kristalle, die um 80° trüb werden und gegen 220 bis 250° unscharf schmelzen; 2. dünne, büschelförmige Nadeln, die zwischen 150 und 180° unscharf schmelzen. Auf Grund der Eigenschaften der oben beschriebenen pikrolonsauren Salze kann ausgesagt werden, daß die von *Kofler* und *Müller*[2] unter 1 erwähnten Kristalle einwandfrei pikrolonsaures Calcium darstellen. Form und Eigenschaften sowie auch die Unlöslichkeit in Chloroform und Schwerlöslichkeit in Wasser und die Schmelztemperatur stimmen überein. Was nun die unter 2 genannten Nadeln betrifft, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich um das Kalium- oder Natriumsalz handelt. Den Schmelzpunkten ist bei dieser Art von Kristallen nicht allzuviel Gewicht beizulegen, da sie nicht konstant sind und auch die Beobachtung des Schmelzpunktes selbst durch die mangelhafte Doppelbrechung erschwert wird.

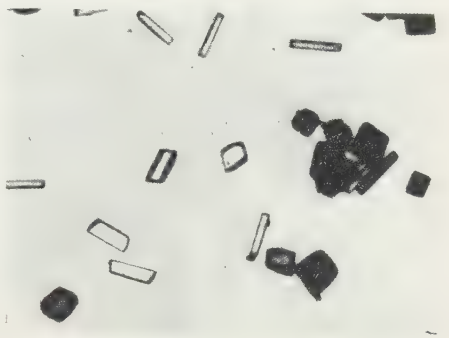


Abb. 4. Calciumpikrolonat- aus wäßriger Lösung. Vergr. 80fach.

Nachweis von Calcium und Strontium mit Pikrolonsäure.

Im Zusammenhang damit muß betont werden, daß sich in jeder käuflichen Pikrolonsäure bzw. der daraus hergestellten Lösung Calcium — *Kofler* und *Müller*[2] fanden in allen untersuchten Sorten die charakteristi-

[1] *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*, Z. analyt. Chem. **86**, 98 (1931).

[2] *L. Kofler* und *F. A. Müller*, Mikrochemie, *Molisch*-Festschrift, 271 (1936).

schen Kristalle — und auch Alkalimetalle nachweisen lassen, die unter Umständen bei der Elementaranalyse von Pikrolonaten störend wirken könnten. Dasselbe gilt natürlich auch von der oben behandelten Pikrinsäure. Als Abhilfe kann die oben erwähnte Reinigung über Chloroform empfohlen werden. Es ist nämlich zu beachten, daß beim Stehenlassen selbst völlig reiner, in reinstem destilliertem Wasser gelöster Pikrolonsäure in Glasgefäßen bereits nach kurzer Zeit die charakteristischen Kristalle nachweisbar sind. Das Calcium stammt aus dem Glas, und es ist empfehlenswert, für solche Versuche Quarzobjektträger zu verwenden.

Weitere Versuche ergaben, daß die Reaktion der Pikrolonsäure mit Calciumsalzen sehr empfindlich und charakteristisch ist. Strontiumsalze geben dieselben Kristalle; diese verlieren ebenfalls um 80° ihr Kristallwasser, schmelzen jedoch *nicht* gegen 250 bis 270°, sondern bleiben bis 350° unverändert, ohne zu schmelzen.

Der Nachweis des Calciums und Strontiums läßt sich in folgender Weise ausführen: Die Pikrolonsäure wird vorher in trockenem Chloroform gelöst und die klare Lösung im Vakuum über Schwefelsäure abgedampft, wobei man sich einer Quarzschale bedient. Die so gereinigte Pikrolonsäure wird in völlig reinem destilliertem Wasser gelöst. Ein Tropfen der schwach sauren Probelösung wird mit einem kleinen Tropfen der Pikrolonsäure versetzt und langsam nur mit Anwendung mäßiger Wärme abgedunstet. Der trockene Rückstand wird zur Entfernung der überschüssigen Pikrolonsäure zuerst mit alkoholfreiem Chloroform (Alkohol löst die Kristalle!) und dann mit kaltem Wasser behandelt. Die charakteristischen Kristalle bleiben ungelöst und sind leicht auffindbar. Ein Erwärmen des Präparates zwecks Trocknung ist unzweckmäßig, da die Kristalle sich trüben könnten und grau und unscheinbar würden, wodurch das Auffinden im Präparat erschwert wäre.

Mit dieser Probe lassen sich 0,2 γ Calcium und Strontium leicht im Probetropfen nachweisen. Diese hohe Empfindlichkeit ist u. a. dadurch bedingt, daß das Molekulargewicht der erhaltenen Kristalle ein Vielfaches des nachzuweisenden Elementes beträgt. Beim Calcium ist das Molekulargewicht des wasserhaltigen Pikrolonates 17,7 mal größer. Magnesium-, Barium- und Lithiumpikrolonat fallen in Form von Nadeln und Sternen.

Zusammenfassung.

Organische Nitroverbindungen lassen sich als Reagenzien auf Ammoniak verwenden; besonders geeignet sind Pikrin- und Styphninsäure. Diese lösen sich in Chloroform auf, während die Ammoniumsalze darin völlig unlöslich sind. Dadurch wird eine Abtrennung des Reagens erreicht. Das Ammoniumpikrat und -styphnat werden durch Mikrosublimation und Mikroschmelzpunkt identifiziert. Es läßt sich auf diese Weise noch

0,1 γ Ammoniak nachweisen. Die Pikrolonsäure gibt ein sehr charakteristisches Calcium- und Strontiumsalz. Die beim vorsichtigen Verdunsten des Probetropfens auf dem Objektträger erhaltenen Kristalle werden mit Chloroform und Wasser gewaschen, da sie darin völlig unlöslich sind. Mikroschmelzpunkt des Calciumsalzes: unscharf um 250 bis 270°. Das Strontiumsalz zeigt bis 350° keinen Schmelzpunkt. 0,2 γ Calcium oder Strontium sind auf diese Weise noch nachweisbar.

Summary.

Organic nitro-compounds may be employed as reagents for ammonia; picric and styphnic acids are especially suitable for this purpose. The acids are soluble in chloroform, whilst the ammonium salts are completely insoluble in that liquid, and a separation from the reagent can thus be effected. Ammonium picrate and ammonium styphnate are identified by means of microsublimation and micro-melting-points, and 0,1 γ of ammonia may thus be detected.

Picrolonic acid forms very characteristic calcium and strontium salts. In the course of the test, the crystals obtained by cautious evaporation of the test drop on the microscope slide are washed with chloroform and water, as they are completely insoluble in these liquids. The calcium salt melts at 250—270°, but not sharply; the strontium salt does not melt up to 350°. 0,2 γ of calcium or strontium can be detected by this method.

Résumé.

Les combinaisons nitro organiques peuvent être employées comme réactifs pour déceler l'ammoniaque; on emploie surtout les acides picrique et styphnique. Ils sont tous deux solubles dans le chloroforme, tandis que les sels d'ammoniaque sont absolument insolubles dans le même dissolvant. C'est ainsi que l'on obtient une séparation du réactif. Le picrate et le styphnate d'ammonium sont identifiés par microsublimation et micro-détermination du point de fusion. De cette manière, on peut déceler 0,1 γ d'ammoniaque.

L'acide picrolonique donne un sel très caracteristique de calcium et de strontium. Les cristaux obtenus par l'évaporation prudente d'une goutte d'essai sur le porte-objet sont lavés avec du chloroforme et de l'eau puisqu'ils sont parfaitement insolubles dans ces deux dissolvants. Micro-détermination du point de fusion du sel calcique: de 250 à 270°. Le sel de strontium ne fond pas au-dessous de 350°. De cette manière, on peut encore déceler 0,2 γ de calcium ou de strontium.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.
Directeur: Prof. Dr. *P. Wenger.*

Étude microanalytique du zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine IV.[1] Micro-séparations.

Zinc: d'avec Mn^{++}, Fe^{+++}, Bi^{+++}, Hg^{++}, As^{+++}, As^{+++++}, Sb^{+++}, Sb^{+++++}.

Par

Ch. Cimerman et P. Wenger.

(Eingelangt am 4. April 1939.)

Dans l'article III, nous avons indiqué que le zinc peut être séparé quantitativement d'avec toute une série de cations par la méthode volumétrique,[2] tantôt en milieu acétique, tantôt en milieu alcalin, en introduisant, dans certains cas, les modifications appropriées.

On peut le voir, notre travail a pour but l'extension de la méthode et, comme dans l'article précédent, nous indiquerons également ici les modifications à apporter à la méthode de base.[2]

I. Zinc d'avec Mn^{++} (en milieu acétique).

Lors de la précipitation du zinc par l'o-oxyquinoléine en présence de manganèse, les deux éléments précipitent ensemble même en milieu passablement acide (acétique). Pour nous rendre compte de la quantité de manganèse entraîné, nous avons dosé le zinc en présence de manganèse dans des conditions diverses, en observant les données du tableau III de l'article III (Résumé des différentes conditions possibles pour le dosage du zinc en milieu acétique).

Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau I, A (voir p. 78).

Ils montrent que le plus fort entraînement de manganèse est réalisé dans les conditions «*E*»[3] (Essai 3) et le plus faible dans les conditions «*G*» (Essai 4) (pour 10 mgr. de Mn^{++} présent).

Conclusion: Il est impossible de séparer le zinc d'avec le manganèse par simple précipitation; une double précipitation s'impose.

---

[1] Articles I, II et III: Mikrochemie **24**, 148, 153, 162 (1938).
[2] Voir article II, loc. cit.
[3] Notation du tableau III. Mikrochemie **24**, 170 (1938).

Mode opératoire adopté pour la double précipitation:

On précipite le zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine dans les conditions voulues, on filtre et on lave comme indiqué dans la méthode de base; on dissout le précipité dans 3 cmc. d'acide chlorhydrique 2 *N* additionnés de 2 cmc. d'eau bidistillée, en lavant la baguette filtrante comme d'habitude. Après la dissolution du précipité, on introduit, goutte à goutte, dans l'erlenmeyer 0,5 cmc. de soude caustique à 40% et ensuite une solution à 4% jusqu'à formation d'un trouble ou d'un précipité. On agite après l'adjonction de chaque goutte de soude caustique.

On additionne alors:

1° 0,1 cmc. d'acide acétique glacial pour dissoudre le trouble ou le précipité formé par la soude caustique;

2° la quantité d'acide acétique glacial indiquée dans les conditions choisies;

3° un volume connu de solution aqueuse de 3 gr. d'acétate de sodium;

4° de l'eau bidistillée pour compléter le volume à 10, resp. 20 cmc. (suivant les conditions).

On précipite alors le zinc une seconde fois.

Les résultats obtenus lors d'une double précipitation sont résumés dans le tableau I, B (voir p. 78 et 79).

Discussion des résultats. Les essais 7 à 8 montrent que la double précipitation dans les conditions « *G* » avec un excès de réactif de 75% donne des résultats faibles, soit en présence de 10, soit en présence de 5 mgr. de Mn^{++}, la quantité de zinc étant $\sim$ 2 mgr. Si on augmente la quantité de réactif à 150%, les résultats sont forts (Essai 9).

Les conditions « *C* » et la combinaison des conditions « *C* » et « *G* » (« *C* » pour la première précipitation et « *G* » pour la seconde) donnent également des résultats forts (Essais 10 à 12).

Les conditions « *H* » donnent des bons résultats si on emploie 1,1 cmc. d'acide acétique glacial et si la quantité de Mn^{++} présent ne dépasse pas 5 mgr. (Essais 15 à 16).

En employant 1,2 cmc. d'acide acétique, les résultats sont faibles (Essai 17).

En employant 1 cmc. d'acide acétique, les résultats sont forts (Essai 18).

Les dosages de $\sim$ 3 mgr. de zinc en présence de 5 mgr. de Mn^{++} avec l'emploi d'un excès de réactif de 200% à 250% ont donné des résultats forts (Essais 19 et 24), avec un excès de réactif de 130% — faibles (Essai 23); avec un excès de réactif de 165% les résultats sont bons (Essais 20 à 22).

Conclusion: La micro-séparation du zinc d'avec le manganèse en milieu acétique est délicate, mais possible dans certaines conditions très strictes:

1° La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 5 mgr. de Mn^{++}.

2° La quantité optimum du zinc à doser: 2 mgr.

Tableau I. Zn—Mn. A. Simple précipitation.

Essai No.	Quantité de sel étranger ($MnCl_2 \cdot 4\ H_2O$) en mgr.	Quantité d'ion correspondant (Mn^{++}) en mgr.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Conditions	Conditions détaillées du dosage				
							Volume en cmc.	Excès de sol. alcoolique d'o-oxy-quinoléine à 1% en %	Acide acétique glacial en cmc.	Acétate de sodium en gr.	Durée de précipitation en minutes
1	36,03	10	1,949	2,841	+ 0,892	*A*[1]	10	75	0,2	1,5	10
2	36,03	10	1,949	2,505	+ 0,556	*C*	10	75	0,7	3	30
3	36,03	10	1,949	3,672	+ 1,723	*E*	10	250	1,1	3	60
4	36,03	10	1,949	2,225	+ 0,276	*G*	20	75	0,7	3	30
5	36,03	10	1,949	2,826	+ 0,877	*H*	20	250	1,1	3	30
6	18,01	5	1,949	2,379	+ 0,430	*H*	20	250	1,1	3	30
				B. Double précipitation.							
7	36,03	10	1,949	1,917	— 0,032	1° *G*[2] 2° *G*	20 20	75 75	0,7 0,7	3 3	30 30
8	18,01	5	1,949	1,914	— 0,035	1° *G* 2° *G*	20 20	75 75	0,7 0,7	3 3	30 30
9	18,01	5	1,949	1,982	+ 0,033	1° *G* 2° *G*	20 20	150 150	0,7 0,7	3 3	30 30
10	36,03	10	1,949	1,969	+ 0,020	1° *C* 2° *C*	10 10	75 75	0,7 0,7	3 3	30 30
11	36,03	10	1,949	2,024	+ 0,075	1° *C* 2° *C*	10 10	75 75	0,7 0,7	3 3	30 30
12	36,03	10	1,949	1,997	+ 0,048	1° *C* 2° *G*	10 20	75 75	0,7 0,7	3 3	30 30
13	36,03	10	1,949	1,974	+ 0,025	1° *H* 2° *H*	20 20	250 250	1,1 1,1	3 3	30 30

14	27,00	7,5	1,949	1,955	+ 0,006	1° H	20	250	1,1	3	30
						2° H	20	250	1,1	3	30
15	18,01	5	1,949	1,951	+ 0,002	1° H	20	250	1,1	3	30
						2° H	20	250	1,1	3	30
16	18,01	5	1,949	1,945	— 0,004	1° H	20	250	1,1	3	30
						2° H	20	250	1,1	3	30
17	18,01	5	1,949	1,924	— 0,025	1° H	20	250	1,2	3	30
						2° H	20	250	1,2	3	30
18	18,01	5	1,949	1,965	+ 0,016	1° H	20	250	1,0	3	30
						2° H	20	250	1,0	3	30
19	18,01	5	2,923	2,965	+ 0,042	1° H	20	250	1,1	3	30
						2° H	20	250	1,1	3	30
20	18,01	5	2,923	2,928	+ 0,005	1° H	20	165	1,1	3	30
						2° H	20	165	1,1	3	30
21	18,01	5	2,923	2,933	+ 0,010	1° H	20	165	1,1	3	30
						2° H	20	165	1,1	3	30
22	18,01	5	2,923	2,931	+ 0,008	1° H	20	165	1,1	3	30
						2° H	20	165	1,1	3	30
23	18,01	5	2,923	2,906	— 0,017	1° H	20	130	1,1	3	30
						2° H	20	130	1,1	3	30
24	18,01	5	2,923	2,947	+ 0,024	1° H	20	200	1,1	3	30
						2° H	20	200	1,1	3	30
25	27,00	7,5	2,923	2,947	+ 0,024	1° H	20	165	1,1	3	30
						2° H	20	165	1,1	3	30

[1] Les lettres correspondent à celles du tableau III de l'article III loc. cit.
[2] 1° signifie: première précipitation; 2° signifie: seconde précipitation.

3° Une double précipitation suivant le mode opératoire donné plus haut dans les conditions « *H* », c'est-à-dire:

Volume: 20 cmc.

Excès de réactif à 1%: 250% pour 2 mgr. de zinc.

Acide acétique glacial: 1,1 cmc. correspondant à 5,5% d'acidité.

Acétate de sodium: 3 gr.

Durée de précipitation: 30 minutes.

4° Pour ~ 3 mgr. de Zn, dans les mêmes conditions, l'excès de réactif doit être de 165%.

II. Zinc d'avec Fe^{+++} (en milieu alcalin).

Les modifications suivantes sont à apporter aux conditions indiquées pour le dosage du zinc seul:[1]

1° Il faut employer comme indicateur, lors de la neutralisation de l'acide tartrique par la soude caustique, le bleu de bromothymol (2 gouttes d'une solution à 0,1% dans l'alcool à 20%) au lieu de rouge de méthyle. Le virage est plus net.

2° La température de chauffage doit être de 120° à 130° au lieu de 200°.[2]

La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 15 mgr. de Fe^{+++}. Voici quelques résultats obtenus.

Tableau II. Zn—Fe.

Essai No.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de sel étranger ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) en mgr.	Quantité d'ion correspondant (Fe^{+++}) en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Température de chauffage
1	1,949	48,4	10	1,898	—0,051	200°
2	1,949	48,4	10	1,941	—0,008	120 à 130°
3	1,949	48,4	10	1,944	—0,005	120 à 130°
4	1,949	48,4	10	1,941	—0,008	120 à 130°
5	2,923	48,4	10	2,914	—0,009	120 à 130°
6	1,949	72,6	15	1,944	—0,005	120 à 130°
7	2,923	72,6	15	2,912	—0,011	120 à 130°
8	2,923	72,6	15	2,914	—0,009	120 à 130°
9	1,949	96,8	20	1,930	—0,019	120 à 130°
10	2,923	96,8	20	2,906	—0,017	120 à 130°

[1] Article II, loc. cit.

[2] Les dosages effectués sur une solution titrée de zinc en absence de fer et dans les mêmes conditions ont donné de bons résultats. On peut même adopter la température de 120 à 130° pour le dosage du zinc seul, ce qui est un avantage vis-à-vis de la température de 200°. Nous avons constaté que des erlenmeyers en verre mince ou en verre d'Iéna occasionnent une surchauffe du liquide à 200°, ce qui a pour conséquence des résultats faibles.

III. Zinc d'avec Bi^{+++} (en milieu alcalin).

Modification à la méthode alcaline:

Avant de laver le précipité cinq fois avec de l'eau chaude, laver une fois avec 2 cmc. d'eau de lavage de composition suivante:

pour 10 cmc. { 1 cmc. acide tartrique à 30%,
3,4 cmc. de soude caustique à 8%,
0,5 cmc. de réactif précipitant (solution alcoolique d'o-oxyquinoléine à 1%),
5,1 cmc. d'eau bidistillée.

La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 100 mgr. de Bi^{+++}. Cette quantité est déjà difficilement soluble dans un volume de 10 cmc.

Voici quelques résultats obtenus:

Tableau III. Zn—Bi.

Essai No.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de sel étranger $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O]$	Quantité d'ion correspondant (Bi^{+++}) en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.
1	1,949	46,42	20	1,939	—0,010
2	1,949	69,60	30	1,945	—0,004
3	1,949	139,26	60	1,947	—0,002
4	1,949	232,10	100	1,951	+0,002

IV. Zinc d'avec Hg^{++} (en milieu alcalin).

D'après *R. Berg*,[1] on peut doser le zinc en présence de mercure à condition de bloquer le mercure par le cyanure de potassium. Nos essais effectués sur les quantités de l'ordre de mgr. nous ont amenés à conclure que ce procédé est efficace mais très délicat:

1° Il faut connaître la quantité de mercure présent; il faut ajouter exactement 1 mgr. de cyanure de potassium pour chaque mgr. de Hg^{++} (si le mercure se trouve à l'état de bichlorure, $HgCl_2$). Si on ajoute moins de cyanure, tout le mercure n'est pas bloqué (complexe) et les résultats sont trop forts; si on ajoute plus, les résultats sont faibles.

Pour se rendre compte de l'influence de cyanure de potassium libre sur le dosage du zinc, des essais ont été effectués avec le zinc seul en présence de petites quantités de cyanure de potassium (10 mgr. et 60 mgr.).

Le dosage effectué avec 1,949 mgr. de Zn^{++} en présence de 10 mgr. de cyanure de potassium a donné 1,782 mgr. Différence en moins de 0,167 mgr.; en présence de 60 mgr. de cyanure de potassium, le zinc n'a pas précipité du tout.

[1] *R. Berg*, Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate, 2. Aufl., S. 43. Stuttgart 1938.

Ceci s'explique par le fait que le zinc forme lui aussi un complexe avec le cyanure de potassium d'après les équations:

$$ZnCl_2 + 2\,KCN = Zn(CN)_2 + 2\,KCl,$$
$$Zn(CN)_2 + 2\,KCN = K_2[Zn(CN)_4].$$

2⁰ La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 40 mgr. de Hg^{++}. La température de chauffage doit être de 120 à 130° au lieu de 200°. Les autres conditions sont les mêmes que pour le zinc seul.

Remarque: Le cyanure de potassium bloque le mercure par formation de complexe d'après les équations suivantes:

$$HgCl_2 + 2\,KCN = Hg(CN)_2 + 2\,KCl,$$
$$Hg(CN)_2 + 2\,KCN = K_2[Hg(CN)_4].$$

Il faudrait donc théoriquement pour 1 mgr. de Hg^{++} 1,298 mgr. de cyanure

$$\frac{260{,}45}{200{,}61} = \frac{(\text{P. M. de } 4\,KCN)}{(\text{P. M. de Hg})} = 1{,}298.$$

Or, dans notre cas, il suffit de 1 mgr. Il faut donc envisager d'autres réactions, et notamment:

$$HgCl_2 + KCl = K[HgCl_3],$$
$$HgCl_2 + 2\,KCl = K_2[HgCl_4],$$
$$Hg(CN)_2 + KCl = K[Hg(CN)_2Cl],$$
$$Hg(CN)_2 + 2\,KCl = K_2[Hg(CN)_2Cl_2].$$

Voici quelques résultats de dosages de zinc en présence de mercure, dans les conditions citées.

Tableau IV. Zn—Hg.

Essai No.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de sel étranger ($HgCl_2$) en mgr.	Quantité d'ion correspondant (Hg^{++}) en mgr.	Quantité de cyanure de potassium en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.
1	1,949	6,7	5	5	1,947	—0,002
2	1,949	27,0	20	20	1,941	—0,008
3	1,949	54,1	40	40	1,942	—0,007
4	2,923	54,1	40	40	2,926	+0,003

V. Zinc d'avec As^{+++} et As^{+++++} (en milieu alcalin).

Modification à la méthode alcaline:

La température de chauffage doit être de 120 à 130°.

La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 8 mgr. d'As^{+++} ou As^{+++++}.

Voici quelques résultats obtenus:

Tableau V. Zn — As.

Essai No.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de sel étranger (As_2O_3 ou $H_4As_2O_7$) en mgr.	Quantité d'ion correspondant (As^{+++} ou As^{+++++}) en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.
1	1,963	10 As_2O_3	7,6 As^{+++}	1,972	+0,009
2	1,963	10 $H_4As_2O_7$	5,6 As^{+++++}	1,968	+0,005
3	1,963	15 $H_4As_2O_7$	8,4 As^{+++++}	1,973	+0,010

VI. Zinc d'avec Sb^{+++} et Sb^{+++++} (en milieu alcalin).

Modification à la méthode alcaline:

La température de chauffage doit être de 120 à 130°.

La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 20 mgr. d'Sb^{+++} ou Sb^{+++++}.

Voici quelques résultats obtenus:

Tableau VI. Zn—Sb.

Essai No.	Quantité de zinc théorique en mgr.	Quantité de sel étranger (Sb_2O_3 ou $SbCl_5$) en mgr.	Quantité d'ion correspondant (Sb^{+++} ou Sb^{+++++}) en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.
1	1,963	10 Sb_2O_3	8,3 Sb^{+++}	1,965	+0,002
2	1,963	20 Sb_2O_3	16,7 Sb^{+++}	1,969	+0,006
3	1,963	25 Sb_2O_3	20,9 Sb^{+++}	1,973	+0,010
4	1,963	~30 $SbCl_5$	~12,2 Sb^{+++++}	1,971	+0,008
5	1,963	~60 $SbCl_5$	~24,4 Sb^{+++++}	1,971	+0,008

Remarques: 1° Nous avons préparé une solution approximative de pentachlorure d'antimoine en versant ~1,28 cmc. de $SbCl_5$ dans 20 cmc. d'une solution d'acide tartrique à 30%, en complétant le volume à 100 cmc. avec de l'eau bidistillée. Le poids spécifique de $SbCl_5$ étant de 2,3356 à 20°, 1 cmc. de la solution préparée contient ~30 mgr. de $SbCl_5$, correspondant à ~12,2 mgr. Sb.

2° Dans les essais avec le pentachlorure d'antimoine, nous avons employé comme indicateur le bleu de bromothymol à la place du rouge de méthyle. Notre solution de $SbCl_5$ contient un peu de chlore libre. En conséquence, afin d'apprécier exactement la neutralisation de l'acide tartrique par la soude caustique, nous avons ajouté 4 gouttes d'indicateur avec intervalle de temps entre l'adjonction de chacune des gouttes.

VII. Zinc d'avec Ni^{++} et Co^{++}.

Les essais de micro-dosage de zinc, soit en présence de nickel, soit en présence de cobalt, en milieu alcalin, ont donné des résultats négatifs.

Résumé.[1]

Arrivés à la fin de nos recherches dans ce domaine, il nous semble utile de fixer les points essentiels de cette étude. Il a été établi:

1° Une micro-méthode gravimétrique pour le dosage du zinc avec l'o-oxyquinoléine.

2° Deux micro-méthodes volumétriques, l'une en milieu acétique, l'autre en milieu alcalin.

3° Des micro-séparations d'avec les cations usuels suivants: NH_4^+, K^+, Na^+, Li^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Pb^{++}, Hg^{++}, Bi^{+++}, As^{+++}, As^{+++++}, Sb^{+++} et Sb^{+++++}.

Nous rappelons qu'en plus des éléments cuivre et cadmium (indiqués par *R. Berg*)[2] le Ni^{++} et le Co^{++} ne se prêtent pas à la micro-séparation d'avec le zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine.

Zusammenfassung.[1]

Am Ende unserer Untersuchungen auf diesem Gebiet angelangt, scheint es uns zweckmäßig, die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten festzulegen. Es wurden ausgearbeitet:

1. Eine gravimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Zinks mit o-Oxychinolin (Oxin).

2. Zwei volumetrische Mikromethoden zur Bestimmung des Zinks mit Oxin, davon eine in essigsaurem, die andere in alkalischem Medium.

3. Mikrotrennungen des Zinks von den folgenden häufiger vorkommenden Kationen:

NH_4, K, Na, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr(III), Fe(III), Mn(II), Pb, Hg(II), Bi, As(III), As(V), Sb(III) und Sb(V).

Wir stellen nochmals fest, daß außer den Elementen Kupfer und Cadmium (die schon von *R. Berg*[2] angegeben worden sind) auch das Ni(II) und das Co(II) keine mikroanalytische Trennung von Zink mit Oxin gestatten.

Summary.[1]

At the conclusion of our researches in this field, it appears desirable to us that the most important of the results attained should be stated. The following procedures have been worked out:

1. A gravimetric micro-method for the determination of zinc by means of 8-hydroxyquinoline.

2. Two volumetric micro-methods for the determination of zinc with the same reagent, carried out in acetic acid and alkaline solutions respectively.

3. Micro-separations of zinc from the following commonly-occurring cations: NH_4, K, Na, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr(III), Fe(III), Mn(II), Pb, Hg(II), Bi, As(III), As(V), Sb(III), and Sb(V).

We confirm once again the fact that in addition to copper and cadmium (which have already been mentioned by *R. Berg*[2]) no micro-analytical separation of nickel and cobalt from zinc can be effected by means of 8-hydroxyquinoline.

---

[1] Articles I, II, III, loc. cit., et IV.

[2] *R. Berg*, loc. cit., p. 41.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.
Directeur: Prof. Dr. *P. Wenger.*

Sur le micro-dosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique II.

Technique de Pregl. Technique d'Emich. Influence des sels étrangers.

Par

P. Wenger, Ch. Cimerman et A. Corbaz.

(Eingelangt am 4. April 1939.)

Dans notre premier article,[1] nous avons indiqué le mode opératoire pour le micro-dosage du cobalt au moyen de la technique du filtre-becher de *E. Schwarz-Bergkampf.* Voici maintenant le mode opératoire établi au moyen des deux autres techniques, celle de *Pregl* avec le tube filtrant et celle d'*Emich* avec la baguette filtrante.

En fin d'étude nous relatons les résultats de l'influence de différents sels sur le dosage du cobalt.[2]

Technique de Pregl.

Mode opératoire: On introduit dans une éprouvette en verre d'Iéna (dimensions: hauteur 10 à 15 cm.; diamètre 37 mm.) 5 cmc. de solution neutre ou très faiblement acide (à l'exclusion cependant de l'acide acétique ou de l'acide nitrique) contenant 2 à 6 mgr. de cation Co^{++}. On chauffe l'éprouvette jusqu'à ébullition de la solution, le fond de l'éprouvette étant placé à environ 0,5 cm. au-dessus d'une toile métallique, afin d'éviter une surchauffe. A ce moment, on enlève l'éprouvette et on la place sur un support; on ajoute goutte à goutte le réactif à 2%[3] en quantité variable, suivant la quantité de cobalt, soit: un excès de 115 à 200% pour 2 mgr. de Co^{++}, c'est-à-dire 0,5 à 0,69 cmc. de réactif pour chaque mgr. de Co^{++}; un excès de 200% pour 6 mgr. de Co^{++}, c'est-à-dire

---

[1] Premier article: Mikrochim. Acta **2**, 314 (1937).

[2] Communication de ces résultats a été faite à la séance du 16 décembre 1937 de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.

[3] Pour la préparation du réactif, voir premier article, loc. cit.

0,69 cmc. de réactif pour chaque mgr. de Co^{++}.[1] On agite, on place l'éprouvette au-dessus de la toile et on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition en remuant de temps en temps. La liqueur est laissée 15 minutes au repos et refroidie pendant les dernières 5 minutes dans un bain d'eau froide. On filtre, par siphon, sur un tube filtrant de Schott (Iéna) G 3 ou G 4 en aspirant doucement avec la trompe. Le précipité est lavé une ou deux fois avec 1 cmc. d'anthranilate de sodium à 0,2% (réactif dilué 10 fois) puis deux fois avec 1 cmc. d'alcool. On introduit alors dans l'éprouvette une petite plume de bécasse collée à l'extrêmité d'un tube capillaire[2] dans le but de débarrasser les parois de tout précipité, en continuant le lavage avec 7 cmc. d'alcool, cmc. par cmc.; le précipité est ainsi décollé et passe sur le filtre. La plume rincée avec 1 cmc. d'alcool est enlevée; on vérifie la limpidité du liquide de lavage en examinant par transparence devant une lampe le siphon qu'on enlève ensuite. On lave encore deux fois les bords du tube filtrant, avec 1 cmc. d'alcool. On emploie en tout 12 cmc. d'alcool. Le tube filtrant est essuyé ultérieurement puis relié à une trompe en adaptant à son embouchure un petit filtre à air contenant de l'ouate; on place le tube filtrant dans un bloc pour dessiccation.[3] On sèche à 125° (température à l'intérieur du tube) en aspirant doucement avec la trompe, pendant 10 minutes, la partie avec le précipité, puis, pendant 5 minutes, la tige du tube. On enlève le filtre à air et on laisse refroidir le tube un instant en dehors du bloc. On essuie le tube filtrant avec une flanelle humide et deux peaux de chamois; on laisse reposer pendant 15 minutes sur un support à côté de la balance, 5 minutes sur les crochets de la balance et l'on pèse à la 20ème minute.

Le poids du précipité obtenu multiplié par le facteur 0,17803 donne la quantité de cobalt.

La tare des tubes filtrants se fait de la même façon que la pesée dans l'analyse.

Le nettoyage a lieu aussitôt après l'emploi des tubes filtrants. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, on lave plusieurs fois à l'eau chaude puis à l'alcool; on sèche comme pour l'analyse.

Durée d'une analyse: environ 3 heures.

Voici, à titre de renseignement, quelques résultats obtenus:

---

[1] Le volume initial peut aussi être de 10 cmc. pour les mêmes quantités de cobalt; dans ce cas, l'excès de réactif doit être en tout cas de 300%, c'est-à-dire 0,92 à 1 cmc. de réactif pour chaque mgr. de Co^{++}.

[2] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 130. Berlin 1930.

La plume peut être fixée au tube capillaire au moyen de ciment pour dentiste («Petralit», combined silico-phosphate stone cement).

[3] *F. Pregl*, loc. cit., p. 66.

Tableau I. Technique de *Pregl.*

Essai No.	Quantité de cobalt théorique en mgr.[1]	Excès de réactif à 2% en pour-cents	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Volume initial en cmc.
1	2,022	116	2,024	+0,002	5
2	2,022	116	2,017	—0,005	5
3	2,022	147	2,027	+0,005	5
4	2,022	200	2,025	+0,003	5
5	6,066	200	6,057	—0,009	5
6	6,066	200	6,046	—0,020	5
7	2,022	147	2,008	—0,014	10
8	2,022	168	2,014	—0,008	10
9	2,022	200	2,016	—0,006	10
10	2,022	300	2,017	—0,005	10
11	6,066	115	6,030	—0,036	10
12	6,066	200	6,041	—0,025	10
13	6,066	300	6,047	—0,019	10
14	6,066	345	6,048	—0,018	10

Technique d'Emich.

Mode opératoire: On introduit dans un micro-becher en verre d'Iéna (dimensions: hauteur 55 mm.; diamètre 18 mm.) 2 cmc. de solution neutre ou légèrement acide (à l'exclusion de l'acide acétique et de l'acide nitrique) contenant 1 à 4 mgr. de cation Co^{++}. On chauffe jusqu'à ébullition sur un bloc de cuivre maintenu à 170°;[2] la solution de réactif est alors ajoutée, goutte à goutte, en excès (c'est-à-dire 0,5 cmc. de réactif à 2% pour chaque mgr. de Co^{++}, ce qui correspond à 115% d'excès environ); on agite et on chauffe jusqu'à ébullition, on laisse reposer pendant 15 minutes en refroidissant le becher dans de l'eau froide pendant les dernières 5 minutes. On filtre au moyen d'une baguette filtrante en porcelaine (ou en verre d'Iéna G 3), en aspirant doucement avec la trompe; le précipité est lavé deux fois avec 1 cmc. d'une solution d'anthranilate de sodium à 0,2% (réactif dilué 10 fois) et deux fois avec 1 cmc. d'alcool. On sèche le becher avec la baguette dans une étuve de *Benedetti-Pichler*[3] pendant 30 minutes à 125°, température intérieure, en aspirant doucement avec la trompe. Après refroidissement de 15 minutes dans le tube, en dehors de l'étuve, on essuie le becher avec une flanelle humide et deux peaux de chamois, on laisse reposer pendant 15 minutes sur un bloc de nickel à côté de la balance, 5 minutes sur un bloc dans la balance, 5 minutes sur le plateau de la balance; on pèse à la 25ème minute.

---

[1] Les dosages ont été faits avec une solution de $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ puriss. de Merck dont le titre est établi par électrolyse.

[2] *F. Pregl,* loc. cit., p. 74.

[3] *A. Benedetti-Pichler,* Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift, 6 (1929); *F. Emich,* Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 66. München 1931.

Le poids du précipité multiplié par le facteur 0,17803, donne la quantité du cobalt.

Durée d'une analyse: environ 3 heures.

Remarques: 1° Le filtrage et le lavage sont plus rapides avec la baguette en verre qu'avec la baguette en porcelaine; mais vu la grandeur de la cupule et le diamètre intérieur de la tige, il est plus long et plus difficile d'enlever la totalité de l'alcool de lavage. Si l'on n'a pas soin d'éliminer tout l'alcool avant le séchage, il bout dans l'étuve et risque de dissoudre un peu de précipité; si l'on aspire trop fort, l'acool peut entraîner un peu de précipité au travers du filtre.

Pour essorer complètement le précipité, on opère de la façon suivante: après le lavage, on plonge le becher dans un récipient contenant de l'eau à 50—60°; en aspirant doucement avec la trompe, l'alcool est peu à peu enlevé.

2° Nous avons fait quelques dosages en utilisant pour la précipitation un creuset de porcelaine entièrement verni, au lieu d'un micro-becher en verre; il a l'avantage d'être plus grand, l'évaporation se fait facilement dans le creuset si la solution contenant le cobalt doit être évaporée à sec avant la précipitation (ce qui évite le transvasage). L'opacité du creuset empêche cependant d'observer d'une façon précise le commencement de l'ébullition. Le dosage s'effectue de la façon habituelle. Le creuset est trop grand pour être séché dans l'étuve de *Benedetti-Pichler*; on le sèche pendant 15 minutes dans une étuve ordinaire. On le refroidit pendant 15 minutes, on l'essuie, on pèse après 25 minutes. Il est préférable d'équilibrer le creuset avec sa baguette par un autre creuset de même volume avec baguette, utilisés comme tare.

Voici, à titre de renseignement, quelques résultats obtenus:

Tableau II. Technique d'*Emich*.

Essai No.	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Excès de réactif à 2% en pour-cents	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Remarques concernant la filtration
1	1,011	115	1,011	—	avec baguette de porcelaine
2	2,022	115	2,019	—0,003	» » » »
3	4,044	115	4,048	+0,004	» » » »
4	4,044	115	4,043	—0,001	» » » »
5	4,044	115	4,034	—0,010	» » » »
6	2,022	115	1,994	—0,028	avec baguette d'Iéna G 3 sans éliminer l'alcool
7	2,022	115	2,021	—0,001	avec baguette d'Iéna G 3 en éliminant l'alcool
8	4,044	115	4,050	+0,006	avec baguette d'Iéna G 3 en éliminant l'alcool
9	2,022	115	2,025	+0,003	avec creuset de porcelaine et baguette de porcelaine
10	4,044	115	4,043	—0,001	avec creuset de porcelaine et baguette de porcelaine

La plus rapide et la plus facile des trois techniques est celle de *Schwarz-Bergkampf*: celle d'*Emich* est pratique, mais plus longue, tandis que celle de *Pregl* est la plus longue et la plus difficile.

Nous recommandons surtout la première technique lorsqu'il s'agit de doser des quantités de cobalt comprises entre 0,1 et 4 mgr.: la seconde, lorsqu'il s'agit de doser 1 à 4 mgr. et la troisième lorsqu'on dépasse 4 mgr., son avantage étant de pouvoir utiliser des volumes plus grands. Malgré les résultats moins précis en valeur absolue, obtenus avec la technique de *Pregl*, l'erreur relative est toujours dans les mêmes limites ($\pm$ 0,3% au maximum), à cause des quantités plus fortes de cobalt mises en jeu.

Détermination du cobalt en solution faiblement acide (valable pour les trois techniques).

Dans la pratique, on se trouve fréquemment en présence d'une solution acide de sel de cobalt.

Afin d'établir le mode opératoire, nous avons effectué une série de dosages avec une solution très faiblement acide, puis avec une solution acide neutralisée avant la précipitation.

Dans une première série d'essais, pour laquelle nous avons pris chaque fois 2 cmc. de notre solution titrée de cobalt, nous avons ajouté soit une goutte d'acide chlorhydrique 1 : 200 (0,5% du conc.) soit une goutte d'acide sulfurique 1 : 200, sans neutraliser, continuant le dosage de la manière habituelle: les résultats, très bons (tableau III, essais 1 à 2) ont montré que l'on peut opérer en milieu faiblement acide.

Tableau III.

Essai No.	Gouttes* d'acide 1:200	Gouttes** de solution de Na_2Co_3 à 1%	Gouttes*** d'HCl 1:200	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.
1	1 g. HCl	—	—	4,044	4,040	—0,004
2	1 g. H_2SO_4	—	—	4,044	4,045	+0,001
3	—	1	3	4,044	4,042	—0,002
4	3 g. HCl	3	3	4,044	4,047	+0,003
5	3 g. HCl	2	2	4,044	4,047	+0,003

* Gouttes d'acide ajoutées à la solution neutre de sel de cobalt.

** Gouttes de solution de carbonate de sodium ajoutées après acidification par * jusqu'à obtention d'un trouble.

*** Gouttes d'acide ajoutées pour dissoudre le trouble formé en **.

Remarque: Ceci est confirmé par le travail de *H. Gôto*[1] d'après lequel on obtient une précipitation complète du cobalt à partir du p_H 4,41.

[1] *H. Gôto*, J. Chem. Soc. Japan **55**, 1156 (1934); Chem. Abstr. **29**, 1029 (1935).

Dans une seconde série de dosages, nous avons ajouté 3 gouttes d'acide chlorhydrique 1 : 200, puis 1 à 3 gouttes d'une solution de carbonate de sodium à 1% jusqu'à formation d'un trouble, enfin 1 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique 1 : 200 jusqu'à redissolution du trouble, procédant ensuite au dosage comme d'habitude. Les résultats ont été satisfaisants (tableau III, essais 3 à 5).

Il résulte de ces essais qu'il faut opérer d'après les indications suivantes:

Si la solution est faiblement acide, on ajoute, goutte à goutte, une solution de carbonate de sodium à 1% jusqu'à formation d'un trouble que l'on redissout avec 1 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique 1 : 200; on procède ensuite au dosage de la façon habituelle.

Si la solution est fortement acide, il est préférable d'évaporer à sec, de reprendre par l'eau bidistillée, d'ajouter éventuellement 1 goutte d'acide chlorhydrique 1 : 200 et de procéder ensuite par la méthode habituelle.

Influence de differents sels sur le dosage.

Dans la plupart des cas, lorsqu'il s'agit de déterminer l'ion cobalt en solution, il coexiste dans la liqueur des ions étrangers qui peuvent avoir une influence sur le dosage de l'élément considéré. Dans notre cas, les sels étrangers qui peuvent se trouver en présence du cobalt sont le plus souvent les chlorures, les nitrates, les sulfates et les acétates alcalins.

En outre, lorsqu'on neutralise la solution acide d'ion cobalt par une base, on forme encore un sel alcalin.

Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces divers électrolytes sur le dosage du cobalt.

Pour cette étude, nous avons choisi la technique du filtre-becher de *Schwarz-Bergkampf*.

L'influence des sels suivants a été étudiée: acétate de sodium, chlorure de sodium, chlorure d'ammonium, chlorure de potassium, sulfate de sodium, sulfate de potassium, nitrate de sodium, nitrate de potassium, nitrate d'ammonium.

Voici les résultats des dosages opérés en présence de ces différents sels:

Tableau IV.

Essai No.	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Sel étranger en mgr.
1	4,044	4,041	—0,003	0,8 $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$
2	4,044	4,038	—0,006	0,8 $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$
3	4,044	4,036	—0,008	5,8 $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$
4	4,044	4,026	—0,018	5,8 $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$

(Suite)

Essai No.	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Sel étranger en mgr.
5	4,044	4,017	—0,027	20,8 $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$
6	4,044	4,005	—0,039	20,8 $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$
7	4,044	3,985	—0,059	40,8 $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$
8	4,044	3,965	—0,079	40,8 $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$
9	4,044	4,052	+0,008	1,5 NaCl
10	4,044	4,040	—0,004	40 »
11	4,044	4,038	—0,006	92 »
12	2,022	2,026	+0,004	616 »
13	4,044	4,042	—0,002	40 NH_4Cl
14	4,026	4,029	+0,003	270 »
15	4,044	4,043	—0,001	20 KCl
16	4,044	4,049	+0,005	40 »
17	4,026	4,040	+0,014	200 »
18	4,026	4,045	+0,019	340 »
19	4,026	4,025	—0,001	40 $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
20	4,026	4,036	+0,010	80 $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
21	4,026	4,032	+0,006	120 $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
22	4,026	4,043	+0,017	160 $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
23	4,026	4,029	+0,003	40 K_2SO_4
24	4,026	4,034	+0,008	80 »
25	4,026	4,040	+0,014	200 »
26	4,026	4,007	—0,019	40 $NaNO_3$
27	4,026	4,006	—0,020	40 KNO_3
28	4,026	4,005	—0,021	80 »
29	4,026	4,005	—0,021	120 »
30	4,026	4,011	—0,015	40 NH_4NO_3

Discussion des résultats:

1° *Influence de l'acétate de sodium.*

Le dosage de cobalt n'est pas gêné par la présence de 0,8 mgr. d'acétate de sodium (Essais 1 à 2), mais les résultats sont trop faibles lorsque la quantité d'acétate augmente.

Ainsi, pour ~ 6 mgr. d'acétate, l'erreur est de —0,20% à —0,45% (Essais 3 à 4);

pour ~ 21 mgr. d'acétate, l'erreur est de —0,67% à —0,97% (Essais 5 à 6);

pour ~ 41 mgr. d'acétate, l'erreur est de —1,46% à —1,95% (Essais 7 à 8); (la prise de cobalt étant de 4,044 mgr.).

Ce fait est confirmé par le travail de *R. J. Shennan, J. H. F. Smith* et *A. M. Ward*,[1] qui étudient l'influence de la présence de tartrate de

[1] *R. J. Shennan, J. H. F. Smith* et *A. M. Ward*, Analyst **61**, 395 (1936).

sodium, d'acétate de sodium et d'acétate d'ammonium sur le macro-dosage du cobalt par l'acide anthranilique.

Sachant, d'autre part, que le cation sodium n'agit pas sur la précipitation, il faut en déduire que c'est l'anion CH_3COO^- qui gêne.

Par conséquent, le micro-dosage du cobalt ne peut pas être effectué en milieu acétique.

2° *Influence du chlorure de sodium.*

Les dosages de 2 et 4 mgr. de cobalt en présence des quantités de chlorure de sodium variant entre 1,5 et 616 mgr., ont donné des résultats satisfaisants. La présence de chlorure de sodium, même en quantité importante, ne gêne pas la précipitation (Essais 9 à 12).

3° *Influence du chlorure d'ammonium.*

Des quantités de chlorure d'ammonium comprises entre 40 et 270 mgr. n'ont pas d'influence sur le dosage de 4 mgr. de cobalt; les résultats obtenus sont satisfaisants (Essais 13 à 14).

4° *Influence du chlorure de potassium.*

Le chlorure de potassium en quantité 10 fois plus grande que celle de cobalt (par exemple 40 mgr. de KCl pour 4 mgr. de Co^{++}) n'a pas d'influence sur les résultats (Essais 15 à 16), mais en présence de fortes quantités de chlorure de potassium (200 et 340 mgr. de KCl pour 4 mgr. de Co^{++}) les résultats sont trop forts (Essais 17 à 18).

5° *Influence du sulfate de sodium.*

Le sulfate de sodium n'exerce pas d'influence appréciable sur le dosage (Essais 19 à 21).

Les résultats sont cependant un peu trop forts lorsqu'on dépasse dans la solution une quantité de sulfate de sodium 40 fois plus grande que celle du cobalt (Essai 22).

6° *Influence du sulfate de potassium.*

Le sulfate de potassium ne gêne pas le dosage. Comme la solubilité est faible, nous attirons l'attention sur le fait qu'il faut augmenter le volume de la solution initiale (doubler le volume pour 200 mgr. de K_2SO_4) (Essais 23 à 25).

7° *Influence des nitrates de sodium, de potassium, d'ammonium.*

En présence de nitrates, les résultats sont faibles (Essais 26 à 30).

Les résultats indiqués sont calculés en tenant compte de la surcharge due à une partie insoluble de chaque sel; cette surcharge est calculée d'après le catalogue de Merck de 1938.

Partie insoluble: pour CH_3CO_2Na au plus 0,005%,
» NH_4Cl » » 0,005%,
» NaCl » » 0,005%,
» KCl » » 0,010%,
» Na_2SO_4 » » 0,005%,
» K_2SO_4 » » 0,005%,
» $NaNO_3$ » » 0,005%,
» NH_4NO_3 » » 0,005%,
» KNO_3 » » 0,005%.

Il résulte de ces essais que le dosage du cobalt ne doit pas être opéré en solution acétique ou nitrique; remarquons cependant que la méthode permet le dosage du nitrate de cobalt à condition qu'il n'y ait pas d'excès d'ion NO_3^- par rapport aux ions Co^{++}.

Essai préliminaire.

Nous avons indiqué qu'un certain excès de réactif, variable suivant les quantités de cobalt, est nécessaire à la bonne marche de l'analyse. Lorsqu'on se trouve en présence d'une solution contenant une quantité inconnue de cobalt, il est utile de pouvoir déterminer approximativement, au moyen de quelques essais rapides, l'excès de réactif à employer dans chaque cas.

En nous basant sur les indications données par le travail de *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*[1] pour le dosage du zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine, nous avons tenté de mettre au point la technique d'un essai préliminaire rapide permettant de déterminer la quantité de réactif nécessaire et d'en déduire la teneur approximative de la solution en cobalt.

Contrairement à notre attente, le précipité d'anthranilate de cobalt ne se déposant pas complètement par centrifugation, on ne voit pas nettement la formation d'un trouble chaque fois que l'on rajoute du réactif.

Après de nombreux essais, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

2 cmc. de solution neutre de cobalt sont introduits dans un tube à essais de pyrex (dimensions: hauteur 90 mm.; diamètre 15 mm.); l'éprouvette est plongée dans un bain-marie bouillant; on ajoute 0,2 cmc. de réactif à 2%, on chauffe pendant 2 minutes au bain-marie, en agitant, puis on centrifuge: au début le précipité se dépose assez bien; on réchauffe l'éprouvette, sans agiter la solution si possible. On fait couler 0,2 cmc. de réactif; s'il se forme un trouble, on chauffe pendant 2 minutes au bain-marie, on centrifuge, etc. et on répète les mêmes opérations jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de réactif ne provoque plus une augmentation du trouble. On refroidit alors pendant 10 minutes, dans l'eau courante,

[1] *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*, Mikrochemie **24**, 148 (1938).

puis on filtre sur un filtre sec. On vérifie que le filtrat ne précipite plus par addition de 0,1 cmc. de réactif.

On obtient la quantité de réactif correspondant au cobalt en retranchant 0,1 cmc. du volume total de réactif introduit; de cette quantité corrigée on déduit la teneur approximative de la solution en cobalt; pour l'analyse, on emploiera la quantité de réactif ainsi calculée, plus l'excès nécessaire, celui-ci dépendant de la teneur en cobalt.

Nous donnons ci-dessous un exemple numérique d'essai préliminaire.

1° Nous avons dû ajouter 0,9 cmc. de réactif à 2%; la quantité calculée de réactif correspondant au cobalt contenu dans les 2 cmc. de solution est de 0,9—0,1 (correction) = 0,8 cmc. De cette quantité nous déduisons que nous sommes en présence d'environ 3 mgr. de Co^{++}.

2° La précipitation doit s'opérer avec un excès de réactif de 115%.

3° La quantité totale de réactif à employer pour l'analyse est de 0,8 + 0,92 cmc. (115% de 0,8 cmc.) = 1,72 cmc.

Par le dosage précis de la solution on trouve que les 2 cmc. de la solution contiennent 3,21 mgr. de Co^{++}; la quantité exacte de réactif que l'on aurait dû ajouter pour la précipitation est de 1,6 cmc. au lieu de 1,72 cmc. ce qui correspond à un excès de 130% au lieu de 115%; on se trouve donc dans les limites établies par la méthode.

L'essai préliminaire donne des résultats satisfaisants pour des quantités de cobalt comprises entre 2 et 4 mgr. Pour 1 mgr. de Co^{++}, les résultats sont plus aléatoires, mais comme les limites de l'excès de réactif à employer sont beaucoup plus grandes (de 115% à 335%), l'indication donnée par l'essai préliminaire peut être encore suivie pour l'analyse définitive.

Au-dessous de 1 mgr. l'essai préliminaire ne donne que des résultats très incertains; en effet, plus la quantité de cobalt diminue, plus l'erreur augmente. Il est alors préférable de procéder à quelques dosages précis par tâtonnements.

Résumé
(final de notre étude).

Nous avons établi:

1° une micro-méthode gravimétrique précise pour le dosage de petites quantités de cobalt, de l'ordre du mgr. ou d'une fraction de mgr., au moyen de 3 techniques différentes:

a) Technique de *Schwarz-Bergkampf* (avec filtre-becher);
b) Technique de *Pregl* (avec tube filtrant);
c) Technique d'*Emich* (avec baguette filtrante).

2° L'influence de différents électrolytes sur le dosage.

Zusammenfassung
(aller unserer Arbeiten auf diesem Gebiet).

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind:

1. eine genaue mikrogravimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen (Milligramme oder Bruchteile eines Milligramms) Kobalt mit Hilfe der folgenden drei Arbeitsverfahren:

a) Verfahren nach *Schwarz-Bergkampf* (Filterbechermethode);

b) Verfahren nach *Pregl* (Filterröhrchenmethode);

c) Verfahren nach *Emich* (Filterstäbchenmethode).

2. Die Feststellung des Einflusses verschiedener Elektrolyte auf die Bestimmung.

Summary

(of all our work in this field).

The results of our investigations are:

1. An exact micro-gravimetric method for the determination of small quantities of cobalt (milligrams, or fractions of a milligram), using the three following procedures:

a) *Schwarz-Bergkampf*'s procedure (filter-beaker method).

b) *Pregl*'s procedure (filter-tube method).

c) *Emich*'s procedure (filter-stick method).

2. The ascertaining of the effect of various electrolytes upon the determination.

Aus dem physiologischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

Mikro-Kristallisationsstudien an übersättigten Lösungen.[1]

Von

A. Tschermak-Seysenegg.

(Eingelangt am 8. April 1939.)

I. Über die Grundlagen der Kristall-Infektiosität.

Das relativ rasch verlaufende Auskristallisieren übersättigter Lösungen nach Impfung mit einem geeigneten Keim bietet Gelegenheit zu einer ganzen Reihe reizvoller Beobachtungen. Solche habe ich seit langen Jahren[2] angestellt, sowohl was die Haltbarkeit und Infizierbarkeit übersättigter Lösungen oder Schmelzen anbelangt, als auch was das thermische und elektrische Verhalten betrifft. Die grundsätzlich unbegrenzte Haltbarkeit, solange die Aufbewahrungsgefäße, die Hände des damit operierenden Beobachters, ja auch die Luft des Laboratoriumsraumes „kristallsteril" gehalten werden, ist leicht auch an recht kleinen Quantitäten, wie an freien Tropfen, besser Küvettchen oder Röhrchen — am sichersten Einschmelzröhrchen —, zu erweisen. Abspülen der Geräte und Hände mit destilliertem Wasser ist diesfalls das beste „desinficiens". Die Unwirksamkeit elektrischer Gleich- und Wechselströme trotz elektrolytischer Wasserzerlegung läßt sich an einer mit Lösung gefüllten Küvette, in welche

[1] Dem Andenken meines Vaters, des Mineralogen *Gustav von Tschermak-Seysenegg* gewidmet.

[2] Vgl. meine bisherigen Veröffentlichungen: Z. Krystallogr. **79**, 465 (1931): „Studien über elektrische Erscheinungen beim Kristallisieren"; Forschg. u. Fortschr. **7**, 254 (1931): „Elektrische Erscheinungen beim Kristallisieren"; Verhandl. dtsch. physiol. Ges. Bonn 1931 in Ber. ges. Physiol. exp. Pharmakol. **61**, 379 (1931): „Kristallisations- und Bioaktionsströme" (ausführlich: Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen u. Tiere. **228**, 225 [1931]); Med. Klinik **28**, 287 (1932): „Über Kristallanalogien zu den Begriffen der Immunität, Infektion und Erregungsleitung"; Schweiz. med. Wschr. **65**, 555 (1935): „Über den Begriff der Spezifität, der Immunität und Infektiosität an Kristallschmelzen"; Z. Krystallogr. **101**, 230 (1939): „Weitere Studien über Kristallisationselektrizität"; Forschg. u. Fortschr. **15** (1939): „Neue Studien über Kristallisationselektrizität."

Platinelektroden hineinragen, schön demonstrieren — besonders elegant mit Projektionstechnik.

Als geeignete Substanzen bewährten sich Natriumacetat-Trihydrat, Kaliumacetat, Natriumthiosulfat-Pentahydrat, Salol, Chromalaun und Kalialaun, letzterer zweckmäßig mit Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure (5 bis 10 Teile auf 50 Teile Alaun in 30 bis 40 Teilen Wasser). Die Herstellung der Schmelzen geschieht zweckmäßig in Kugelkolben oder Erlenmeyerkolben mit eingehängtem Glastrichter (zwecks Abwaschens der Wände durch bei und nach der Herstellung durch Kochen zur Kondensation gelangenden Wasserdampf). Natürlich lassen sich verschiedene Schmelzen — so besonders Acetat und Salol — auch miteinander mischen, ohne auszufallen. Als nichtinfektiös bewähren sich ferner Fremdkörper, wie Glas, Holz, Metall, amorphe Pulver, wie Calomel. Von speziellem Interesse ist aber die Nichtinfektiosität von Kristallen, welche heteromorph zur gelösten Substanz sind. So bleibt die Schmelze von Natriumacetat-Trihydrat unverändert bei Einbringen von Kristallen von Kaliumacetat (und umgekehrt), von Silberacetat, Kupfervitriol, Natriumchlorid. Auch beschränkt sich an einer Mischung zweier Schmelzen die spezifische Infizierung des einen Anteiles auf diesen, ohne den anderen zur Miterstarrung zu bringen — so kristallisiert beispielsweise die Salolschmelze auf Einbringen einer Spur festen Salols aus, nicht aber die davon überschichtete Lösung von Natriumacetat. Natürlich dürfen die hinzugefügten Fremdkristalle nicht selbst durch eine zufällige Spur der Grundsubstanz infiziert sein — was im Laboratorium leicht durch Hände oder Luft vorkommt; oberflächliches Abwaschen mit destilliertem Wasser schützt wieder davor. Eine verdorbene Probe läßt sich jedoch durch sorgfältiges Erwärmen (bei Natriumacetat auf etwa 60°, bei Kalialaun bis zum Kochen über der Flamme) und Wiederabkühlenlassen reparieren, wobei der Zusatz wieder auskristallisiert. Am besten gelingt die Herstellung und Dauerkonservierung solcher Testproben in sorgfältig angefüllten und zugeschmolzenen Röhrchen. Haltbare übersättigte Lösungen von Kochsalz sind überhaupt nur durch Einschmelzen in der Wärme zu gewinnen, da an ungeschützt abgekühlten Proben die Verbreitung von Kochsalzkeimen an den Händen des Experimentators, ja in der Laboratoriumsluft sofort eine Infektionsquelle abgibt. Aber auch für Alaune, Rohrzucker, Ammonsulfat ist das Einschmelzverfahren zu empfehlen. Der Beweis, daß eine bei Zimmertemperatur übersättigte Lösung vorliegt, läßt sich leicht dadurch erbringen, daß lokale Abkühlung zur „Impfung durch die Glaswand" und zur Abscheidung von Kristallen führt, die auch bei Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur fortbestehen. Nach dieser von mir früher (1931) angegebenen Methode wird an dem einen Ende des die Schmelze enthaltenden Röhrchens — entweder durch einen Spray von Äthylchlorid (bis —38°)

oder Eintauchen in Kohlensäureschnee (—45° bis —88°) oder flüssige Luft — das Lösungswasser durch Ausfrieren entzogen und die gelöste Substanz zum Auskristallisieren gebracht. Es bildet sich so ein spezifischer Keim, von dem aus sich die Erstarrung ausbreitet, bei der niedrigen Temperatur anfangs sehr langsam, dann rascher, sobald wärmere Lösungszonen erreicht werden (Optimum bei etwa +15° C, darüber wieder langsamer). Daß der so erstarrte Röhrcheninhalt durch sorgfältiges Erwärmen wieder auf die Dauer verflüssigt werden kann, ist bereits aus dem oben Gesagten zu entnehmen; nur muß dabei ein Springen der Glaswand vermieden werden, da von einer benetzten Sprungstelle aus leicht, und zwar immer wieder, eine zur Erstarrung der Schmelze führende Infektion erfolgt. Nach diesen Grundsätzen läßt sich mit einiger Sorgfalt eine Reihe von reizvollen Vorführungsproben in Glasröhrchen (oder Glasdosen) einschließen und dauernd aufbewahren, wie ich sie zur Hand habe. Es empfiehlt sich dabei, den Proberöhrchen schon vor der Anfüllung eine Einschnürung zu erteilen und die Schmelzen dann mittels eines bis an den Grund des Röhrchens reichenden Trichters einzufüllen (nicht zu hoch!), damit jede Benetzung der Schnürstelle und dadurch ein Springen der Glaswand beim schließlichen Zuschmelzen vermieden wird.

Genauerer Analyse bedarf der zur Nichtinfektion führende „Fremdheitsgrad" des zugesetzten Keimes. Daß derselbe nicht chemischer Natur ist, also analytische Übereinstimmung nicht notwendig Infektiosität bedeutet, haben mir (bereits 1931) Versuche an verschiedenen Hydratstufen derselben Grundsubstanz — nämlich des Natriumacetats — gezeigt. So gelingt es leicht, durch fortgesetztes Kochen der aus Natriumacetat-Trihydrat hergestellten Schmelze niedere Hydratstufen zu gewinnen, welche entweder (im Sinne von *Gernez* und *Lescoeur*) Dihydrat, Monohydrat, Anhydrat oder (im Sinne von *Vorländer* und *Nolte*) rhombisches Anhydrat II und wahrscheinlich monoklines Anhydrat I darstellen. Die Kristallform dieser drei oder zwei Stufen erweist sich bei makroskopischer Betrachtung als deutlich verschieden von jener der Ausgangssubstanz, nämlich des Natriumacetat-Trihydrats. Das Verbleiben solcher Kristalle in der Schmelze oder ihr erst nachträgliches Auftreten beim Abkühlen bewirkt kein Erstarren der Lösung: sie verhalten sich vielmehr dauernd „steril" oder „nichtinfektiös" — Begriffe, die dem Mediziner geläufig sind, und die, wie ich bereits an anderem Orte (1932) dargelegt habe, hiermit eine weitgehende „Kristallanalogie" finden. Auch an übersättigten Lösungen von Kalialaun (mit Schwefelsäure) und Chromalaun habe ich nichtinfektiöse Abscheidungen erhalten, welche wohl niederen Hydratstufen angehören, wenigstens im letzteren Falle auch deutlichen Kristallcharakter besitzen. Beim Chromalaun handelt es sich um Schüppchen, welche gleich der Schmelze grüne Farbe zeigen, während die auf Einbringen (mittels Strohhalm, Glasstäbchen oder Platindraht)

einer Spur von festem Chromalaun ausfallenden Kristalle violett erscheinen, was ein reizvolles Farbenspiel abgibt.

Zwecks Beobachtung der in einer Schmelze zur Abscheidung gelangenden Kristalle — speziell jener nichtinfektiöser Hydratstufen — habe ich eine kleine verschließbare Glasküvette herstellen lassen, welche einen breiteren (14 mm) und dickeren (7 mm) Körper und einen schmäleren (3 mm) und dünneren (2 mm) Fortsatz besitzt (vgl. Abb. 1). Der erstere kann solid auf den Objekttisch des Mikroskops aufgelegt werden, der letztere läßt sich dann bequem zwischen Tischausschnitt und Objektiv einschieben. Im Falle von Erstarren des Inhaltes läßt sich das verschlossene Küvettchen in heißes Wasser stellen und der Inhalt wieder zum Schmelzen und zum Abscheiden nichtinfektiöser Kristalle bringen.

Von besonderem Interesse war es mir anderseits, in einer eingehenden Versuchsreihe feststellen zu können, daß die übersättigte Lösung von Kalialaun (mit Schwefelsäure) zwar auf Einbringen einer Spur der oktaedrischen Ausgangssubstanz „reagiert": es erfolgt ein förmlicher Schneeflockenfall von Kriställchen. Hingegen blieb die Schmelze unverändert auf Einbringen von Kochsalzhexaedern. Es genügt also die bloße Übereinstimmung von Keim und gelöster Phase im „System" bzw. die gemeinsame Zugehörigkeit zur kubischen Gruppe an sich noch nicht, um Kristallisation auszulösen.

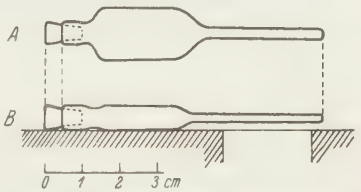


Abb. 1. Küvette zur mikroskopischen Beobachtung von nichtinfektiösen Kristallen in übersättigten Lösungen. *A* in Draufsicht, *B* in Seitenansicht liegend auf dem Objekttisch.

Angesichts dieses Befundes sei es gestattet, hier ganz kurz nachstehende bekannte Daten der neueren Kristallographie in Erinnerung zu rufen. Für die systematische Gliederung ist nämlich nicht eigentlich die äußere Kristallform bzw. die Anordnung der Begrenzungsflächen entscheidend, sondern der Bauplan des Elementarparallelepipeds. Nach diesem Kriterium[1] werden bekanntlich die 230 Raumgruppen oder Translationsgruppen (*A. Schoenfließ*[2]) in 32 Kristallklassen geschieden und zerfällt die kubische Abteilung (vgl. *Niggli*, I, S. 102, 354ff.; II., S. 53; III., S. 116) in fünf Klassen (tetartoedrische T, paramorphe T_h, hemimorphe T_d, enantiomorphe O, holoedrische O_h). Jede dieser Klassen setzt sich

[1] Ich stütze mich dabei speziell auf die klassischen Darstellungen von *P. Niggli*, (I) Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919; (II) Lehrbuch der Mineralogie. Berlin 1920; (III) Krystallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, in Handb. d. Experimentalphysik, herausg. von *Wien, Harms, Lenz*, Bd. 7, 1. Teil. Leipzig 1928.

[2] *A. Schoenfließ*, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1891. Vgl. die Tabelle bei *Niggli*, I., S. 125ff. sowie 404ff.; ferner III., S. 193ff.

hinwiederum (nach *Niggli*, I., S. 131; II., S. 62; III., S. 129, 132, 196), je nach dem Spezialbau des allen gemeinsamen Raumelements, des Elementarwürfels — als einfach primitiv (mit rein eckenständiger Anordnung der Atome) oder als allseitig flächenzentriert (mit Besetzung der Ecken und der Flächenmitten) oder als innenzentriert (mit Besetzung der Ecken und des Zentrums) — aus je 3 Obergruppen zusammen, deren jede 1 bis 4 Untergruppen aufweist: So besteht schließlich die Klasse T aus 5, T_h aus 7, T_d aus 6, O aus 8, O_h aus 10 Raum- (Unter-) Gruppen, welche zusammen die 36 (Unter-) Gruppen der kubischen Abteilung ausmachen. Davon sind 15 als kubisch einfach, 10 als innenzentriert, 11 als allseitig flächenzentriert zu bezeichnen (*Niggli*, III., S. 196). Dabei kommt das Hexaeder als äußere geometrische Form in allen 5 Klassen, das Oktaeder in 3 Klassen (T_h, O, O_h) vor (vgl. *Niggli*, I., S. 412; II., S. 112; III., S. 222). „Ein Kristall, der nur als Würfel auftritt, ist somit, solange die Flächensymmetrie nicht untersucht ist, der Symmetrie nach vieldeutig" (*Niggli*, III., S. 222, Anm. 1). Auch phänomenologisch-kubische Kristalle der verschiedenen Translationsgruppen unterscheiden sich voneinander (*Niggli*, III., S. 133). Dementsprechend ist die Bezeichnung „hexaedrischer Typus" für kubisch einfach, „oktaedrischer Typus" für kubisch allseitig flächenzentriert nur mit Vorbehalt zu gebrauchen. Eine Zugehörigkeit des Steinsalzhexaeders[1] zu einer anderen Klasse der kubischen Abteilung als das Alaunoktaeder — beispielsweise zu O_h gegenüber T_h — oder auch nur zu einer anderen Obergruppe derselben Klasse — beispielsweise zur einfach-primitiven Obergruppe (O_h^1, O_h^2, O_h^3, O_h^4) gegenüber der flächenzentrierten (O_h^5, O_h^6, O_h^7, O_h^8) oder der innenzentrierten (O_h^9, O_h^{10}) Obergruppe der Klasse O_h — könnte schon genügen, um einen gewissen Fremdheitsgrad und damit die beobachtete Nichtinfektiosität zu begründen. Bei alleiniger Maßgeblichkeit der durch die Obergruppenzugehörigkeit bedingten Spezifität des Raumgitters ist zu erwarten, daß nicht bloß ein verschiedenzugehöriges Hexaeder und Oktaeder einander *nicht* auslösen, sondern daß Analoges auch gilt von Hexaeder und Hexaeder (bzw. von Oktaeder und Oktaeder) verschiedener Obergruppen. Umgekehrt würde ein Hexaeder *gleicher* Zugehörigkeit in der übersättigten Lösung einer oktaedrischen Ausgangssubstanz Kristallisation auslösen. Auch müßte die aus einem oktaedrischen Ausgangsmaterial gewonnene Lösung nicht absolut notwendig wieder in Oktaedern auskristallisieren; es könnte dies unter gewissen Bedingungen auch in Hexaedern von gleicher Obergruppe bzw. von übereinstimmendem Raum-

[1] Bezüglich der Kristallklassen des Steinsalzes bemerkt *P. Niggli* (I., S. 435; vgl. auch S. 469, 529; II., S. 65, 172), daß es dem gewöhnlichen Habitus nach holoedrisch erscheint, daß jedoch nach vereinzelten Beobachtungen im Ätzverfahren Anzeichen für Enantiomorphie oder gar Tetartoedrie zu erkennen sein sollen.

gitter erfolgen (und umgekehrt). Auch müßten nicht unter allen Umständen der infizierende Keim und die aus der Lösung zur Abscheidung gelangenden Kristalle in der äußeren geometrischen Kristallform notwendig übereinstimmen. So schienen mir aus übersättigten Lösungen von Oktaedern des Kalialauns bei Infektion mit einer Partikel von eben diesem unter Umständen Alaunhexaeder auszufallen. (Ob bereits ein Unterschied nach der Untergruppe bei gleicher Obergruppe dafür genügen würde, bleibe in Ermanglung geeigneten Beobachtungsmaterials dahingestellt.)

Die Analyse des Raumgitters von Kristallen (nach den Methoden von *M. v. Laue*, *W. H.* und *W. L. Bragg*, *P. Debye* und *P. Scherrer*, welche an die grundlegenden Vorstellungen von *Bravais* anknüpfen),[1] hat nun gezeigt, daß nicht bloß für die 5 Klassen der kubischen Abteilung, sondern auch für deren je 3 (also zusammen 15) Obergruppen (bzw. Translationsgruppen) spezifische Bauverschiedenheiten bestehen. Entscheidend ist dabei die Qualität des Elementarwürfels als einfach, flächenzentriert oder innenzentriert. Es fehlen eben bei den beiden letzteren gewisse Schichtabstände erster Ordnung (d. h. Abstände nächstbenachbarter identischer Netzebenen) innerhalb des Elementarparallelepipeds und sind durch die halb so großen Schichtabstände zweiter Ordnung ersetzt (*Niggli*, I., S. 133, 529; III., S. 133).

Nach dem eben Angeführten läge es gewiß am nächsten, die Infektiosität oder Eignung eines Keimes nicht auf Übereinstimmung in der äußeren geometrischen Kristallform zu beziehen, sondern auf Übereinstimmung im Raumgitter bzw. in den Schichtabständen innerhalb des Elementarparallelepipeds.[2] Es kommt jedoch neben der Qualität des Raumgitters noch die Kristallstruktur, d. h. die Art, wie die Raumgitter zur Struktur ineinandergestellt sind, in Betracht. Ja, es könnte zwischen zwei Substanzen Übereinstimmung im Elementarparallelepiped bzw. im Raumgitter bestehen und doch die Kristallstruktur so verschieden sein, daß sich dadurch ein zur Nichtinfektiosität führender struktureller Unterschied

[1] Vgl. *P. Niggli*, I., S. 490ff., 561ff.; II., S. 171ff. — Siehe auch Sir *William* and *W. L. Bragg*, The crystalline state. 3 vol. Vol. I. A General Survey. By *W. L. Bragg*. London. Ferner: *M. v. Laue* und *R. von Mises*, Stereoskopbilder von Kristallgittern. 1. T. Berlin 1926; 2. T. Berlin 1936; *P. P. Ewald* und *C. Hermann*, Strukturbericht 1913—1928. Leipzig 1931; *H. A. Stuart*, Molekülstruktur. Berlin 1934; *E. Schmid* und *W. Boas*, Kristallplastizität. Berlin 1935; *H. Sponer*, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. 1. Bd. Berlin 1935; 2. Bd. Berlin 1936; *G. Tammann*, Aggregatzustände. 2. Aufl. Leipzig 1922; *W. Voigt*, Lehrbuch der Kristallphysik. 2. Aufl. Leipzig 1928.

[2] So beträgt unter den Raumgitterelementen der Abstand gleicher Atome auf den (111) Ebenen bei NaCl $3{,}97 \cdot 10^{-8}$ cm, jener ungleicher Atome $2{,}81 \cdot 10^{-9}$ cm, hingegen bei KCl $4{,}45 \cdot 10^{-8}$ cm, bzw. $3{,}15 \cdot 10^{-8}$ cm (nach *Niggli*, I., S. 525, vgl. II., S. 171).

oder Fremdheitsgrad ergibt. Ob letzteres gerade bei Kalialaun und Kochsalz der Fall ist, also volle Übereinstimmung der beiden Raumgitter besteht, und nur die Art ihrer Ineinanderstellung verschieden ist, vermag ich nicht zu entscheiden. Jedenfalls muß entweder an Raumgitter oder nur an Kristallstruktur ein solcher Unterschied zwischen beiden Substanzen bestehen, daß keine bauliche Bindung, kein räumlicher Anschluß von Teilchen der übersättigten Lösung an den Impfkristall möglich ist und daher kein die Kristallisation auslösender Erfolg eintritt. *Zur Infektion oder Kristallogenese müssen eben der Impfkristall und die als flüssige Kristalle auffaßbaren Lösungsteilchen gemäß ihrem Raumgitter, d. h. der Schichtfolge und gemäß der Ineinanderstellung oder Kristallstruktur zusammenpassen und sich dementsprechend „verzinken" können, wie der Bautechniker sagt. Impfkristall und Lösungsteilchen müssen zueinander passen wie der Schlüssel zum Schloß. Artverschiedenheit des Gitters, ja eventuell auch nur der Kristallstruktur (trotz Übereinstimmung im Raumgitter) bedingt auch eine wachstumsmorphologische Verschiedenheit, Artgleichheit des Gitters und der Struktur hingegen wachstumsmorphologische Übereinstimmung und damit Kristallisationsauslösung. In einer Mischlösung von zwei Substanzen gleichen Raumgitterbaues und übereinstimmender Kristallstruktur wird die eine beim Auskristallisieren die andere „mitnehmen". — Die Impfprobe auf Infektiosität oder Nichtinfektiosität wird sonach zu einer besonderen Mikromethode für Diagnose von Übereinstimmung oder Fremdheit an Charakter des Raumgitters und der Kristallstruktur. Diese Methode gestattet, durch ein einfaches, neuartiges Experiment zu entscheiden, ob zwei Substanzen derselben oder einer verschiedenen Gruppe an Raumgitterbau (nicht bloß derselben oder einer verschiedenen Kristallabteilung oder Kristallklasse) sowie an Kristallstruktur zugehören.*[1]

II. Über Energieumsatz bei Kristallisation.

Die auf Infektion mit einem geeigneten Keim rasch erstarrenden Schmelzen gestatten auch Beobachtungen über die Energieumsetzungen, welche bei Kristallisation erfolgen. Geradezu sinnfällig ist die erhebliche *Wärmeproduktion* während des Auskristallisierens. Dieselbe dauert lange nach, so daß bei schrittweiser Infektion abgeschlossener Quantitäten übersättigter Lösungen — etwa in den blasenartigen Hohlräumen einer Lava — immer neue Wärme bereitgestellt würde. An einer Probe von Natriumacetat-Trihydrat läßt sich auf das schönste der dauernde Fortbestand von Schmelzwärme und die akute Entbindbarkeit des Energievorrates einer übersättigten Lösung demonstrieren — ebenso die Rever-

[1] Über die bisherigen Methoden der Raumgitterbestimmung vgl. insbesondere die zusammenfassende Darstellung von *H. Mark* und *F. Schloßberger*, Ergeb. d. exakt. Naturwissensch. **16**, 183 (1937): „Die Kristallstrukturbestimmung organischer Verbindungen".

sibilität des erstarrten Magmas in eine Lösung durch neuerliche Wärmezufuhr, und zwar durch Erhitzen auf 56° C.

Angesichts des Nachweises von Entbindung thermischer Energie war auch die *Möglichkeit* zu prüfen, ob beim Kristallisationsvorgang auch eine *Produktion aktinischer Energie* erfolge. Zu diesem Behufe wurden Tropfen von Natriumacetatschmelze auf einen kristallsterilen, hochgradig lichtempfindlichen Film mittels eines reinen Glasstabes aufgebracht und dann einige derselben mittels einer an einem zweiten Glasstab haftenden Spur von Acetat geimpft. Sodann wurden alle Tropfen, sowohl die erstarrten als auch die flüssig gebliebenen, gründlich vom Film weggespült und dieser entwickelt. Zunächst ergab sich eine deutliche Schwärzung unterhalb der auskristallisierten Tropfen im Gegensatz zu den flüssig gebliebenen, deren Kontur nur zart angedeutet herauskam, so daß man schon meinen konnte, einen Strahlungseffekt vor sich zu haben. Doch mußte der Umstand bedenklich machen, daß die Schwärzung keine gleichmäßige war, sondern der Rand der Tropfenspuren nach einer bestimmten Richtung hin vertieft schwarz erschien. Dadurch ergab sich der Verdacht, daß es sich um Wirkung von Lichtstrahlen der im Beobachtungsraum angebrachten Rotlampe handle, welche an den erstarrten Tropfen, nicht so von den flüssig gebliebenen reflektiert werden. (Auf der Positivkopie fallen demgemäß die erstarrten Tropfen als einseitig beleuchtet weiß auf.) Durch spektroskopische Untersuchung konnte auch alsbald festgestellt werden, daß das Rotfilter der zufällig verwendeten Lampe eine erhebliche Menge gelber Strahlungen durchließ, welche eben auf den hochgradig lichtempfindlichen Film wirkten. Nun wurde der geschilderte Versuch im völlig verdunkelten Raum wiederholt, wozu immerhin einige Übung gehörte, um das Aufbringen der Tropfen und ihr wahlweises Impfen auf dem Film zu bewerkstelligen. Doch war diese bald erlangt und nun ergab sich keinerlei Schwärzungswirkung der Tropfen mehr, weder der erstarrten noch der flüssig gebliebenen. *Es besteht sonach keinerlei Berechtigung, eine Produktion von strahlender Energie beim Auskristallisieren übersättigter Lösungen anzunehmen.*

Hingegen konnte ich schon vor einer Reihe von Jahren (erstmalig 1931) über *Produktion elektrischer Energie* beim Kristallisieren berichten. Diese Studien wurden sodann systematisch fortgesetzt und von Beobachtungen der Kristallisationsströme am Saitengalvanometer auf die Registrierung und Messung von Potentialen am Kapillarelektrometer ausgedehnt. Da über beide Untersuchungsreihen anderweitig[1] ausführlich berichtet ist, darf ich mich hier kurz fassen und nebenbei einige Abbildungen nachtragen, welche dort aus Raummangel eingespart werden mußten. Das elektrische Verhalten wurde an Zylindern übersättigter Lösungen untersucht, welche

[1] *A. Tschermak-Seysenegg*, Z. Krystallogr. **79**, 465 (1931); **101**, 230 (1939).

in Glasröhrchen (mit 2 bis 5 mm Lumen) eingeschlossen waren und in welche zwei Elektroden in 18 bis 26 mm Abstand hineinreichten. An dem einen davon etwas abliegenden Ende des Röhrchens erfolgte die Infektion durch Einbringen einer Spur fester Phase (von Natriumacetat-Trihydrat), so daß die Erstarrung zunächst die erste Elektrode, bald nachher (10 bis 17 s später) die zweite Elektrode erreichte (vgl. Abb. 2). So wurde das eine Mal das relative Verhalten der vom Kristallisationsprozeß erreichten ersten Elektrode mit dem der noch in der freien Lösung befindlichen zweiten Elektrode verglichen, während das zweite Mal der bereits vom Kristallisationsmagma umschlossenen ersten Elektrode die eben erst berührte Elektrode gegenüberstand. Es wurden somit zwei Stromphasen erhalten, von denen die eine der anderen scheinbar entgegengerichtet ist, die aber tatsächlich beide einer relativen Positivität oder Negativität der frischberührten Ableitungsstelle im Gegensatz zu der noch unberührten oder schon zuvor berührten Stelle entsprechen. Die galvanometrischen Registrierversuche hatten zwar bereits das Auftreten je einer Phase von Kristallisationsströmen bei Erreichen der ersten und der zweiten Elektrode erwiesen, jedoch zugleich gelehrt, daß Einschaltung der Lösung in den Kreis wie die eines Kondensators wirkt — also die Stromschwankungen träger erscheinen und von einem erreichten Niveau relativ rasch absinken läßt, geringgradige langsame Schwankungen sogar mehr oder weniger unmerklich macht. Es bedurfte daher der Fortführung der Versuche an einem Elektrometer von genügender Empfindlichkeit, hinreichender Langsamkeit der Reaktion und Zulässigkeit hohen äußeren Widerstandes. Als geeignetes Instrument erwies sich das *Lippmann*sche Kapillarelektrometer mit geschlossener Kapillarküvette nach *F. Verzár*[1]

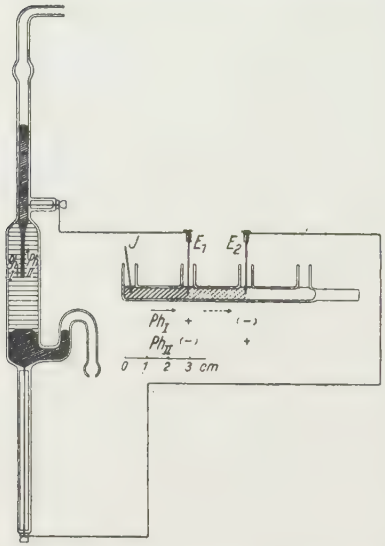


Abb. 2. Kapillarelektrometer mit abgeschlossener Küvette (nach *Verzár*, hergestellt von Köhler, Leipzig), Rohr und Küvettengrund mit Quecksilber, Küvette sonst vollständig mit Schwefelsäure gefüllt. Zuleitung von den Solidelektroden (Zink, Platin, Silber, Gold, Kohle) E_1 und E_2 aus den beiden Seitenstutzen des Röhrchens, das von dem endständigen Stutzen J aus „geimpft" wird. Ph_I erste Phase des Kristallisationsstromes (in der Kapillare apicopetal) bei Erreichen von Elektrode E_1 durch die von links nach rechts fortschreitende Erstarrungsfront; Ph_{II} zweite Phase (in der Kapillare apicofugal) bei Erreichen von Elektrode E_2.

[1] *F. Verzár*, Z. biol. Meth. u. Forsch. 2, 203 (1912).

(vgl. Abb. 2). Das Glasröhrchen war in der Mehrzahl der Versuche waagrecht seitlich vom Photokymographion aufgestellt, so daß der Moment der Impfung, des Erreichens der ersten und der zweiten Elektrode, nicht unmittelbar, sondern nur auf Grund von Tastermarken durch den Beobachter photographisch verzeichnet werden konnte (vgl. die Abb. 8 bis 13). In anderen Versuchen wurde ein besonders geformtes Hängeröhrchen verwendet, welches die obere Hälfte des lotrechten Spaltes eines Photokymo-

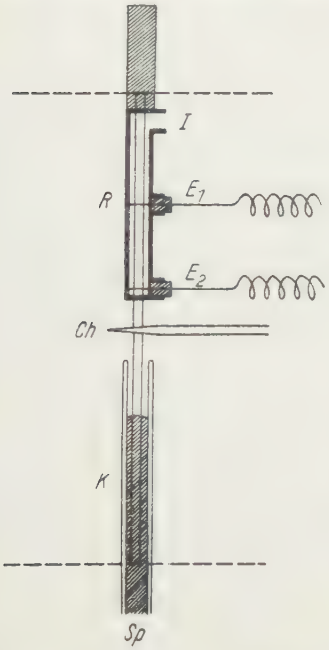


Abb. 3. Anordnung des Hängeröhrchens *R* (vom angeschmolzenen Glasstab getragen) mit eingesetzten Platinelektroden E_1, E_2 und zur Impfung geöffnetem Stutzen *J*, ferner des Sekundenschreibers *(Ch)* und des umgekehrten Bildes der Kapillare *(K)* von dem lotrechten Spalt *(Sp)* des Photokymographions.

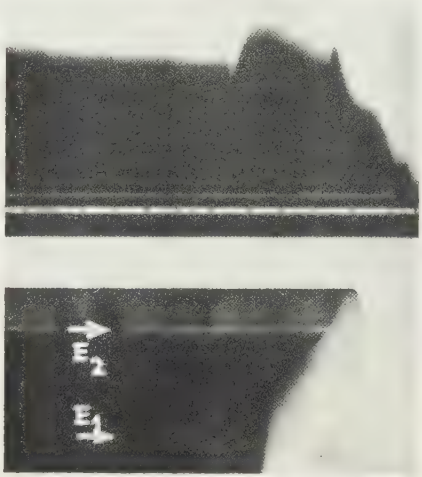


Abb. 4. Direktableitung von Platin in *reinem*, doch nicht stark übersättigtem Natriumazetat (Hängeröhrchen) V. 293.
Oben: Kapillarelektrogramm, Ladung positiv (apicopetal), dann negativ (apicofugal). Unten: Autogramme der Elektroden E_1 und E_2 und der etwas ungleichmäßig fortschreitenden Erstarrungsfront.

graphions verdeckte, während das umgekehrte Bild der Elektrometerkapillare (in 60facher Vergrößerung) die untere Hälfte einnahm, dazwischen noch ein Chronograph spielte (vgl. Abb. 3). Diesfalls verzeichnete sich auf dem Negativpapier oder Film einerseits die Erstarrungsfront selbst als schräge Schattenlinie, anderseits der Quecksilbermeniskus des Elektrometers, wie dies in Abb. 4 für Ableitung durch seitlich eingesetzte Platinelektroden dargestellt sei. Hierbei ergibt sich bereits ein komplizierteres Bild als am Saitengalvanometer — nämlich zuerst eine positive, dann eine negative Ladungszone. Was Sinn und Potentialhöhe der Frontladung anbelangt, zeigten Elektroden aus verschiedenem Material deutliche Differenzen: Metalle ergaben in reinem Natriumacetat eine

positive, Kohle hingegen eine negative Hauptfront (mit angedeuteter positiver Vorzacke). Beimengung anderer Elektrolyte („Belastung der Schmelze") führte zu charakteristischen Komplikationen. Man könnte

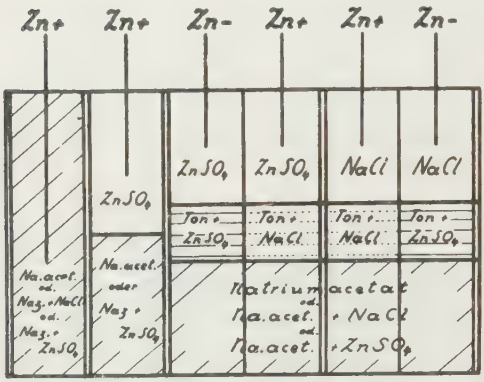


Abb. 5. Graphisches Schema des Ladungssinnes bei verschiedener Ableitungsweise mittels Zink.

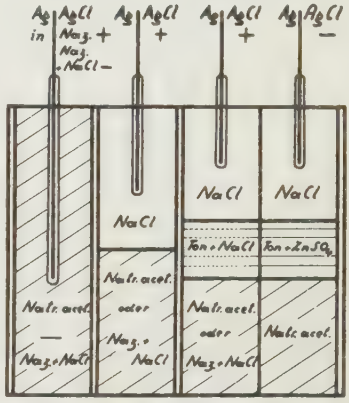


Abb. 6. Graphisches Schema des Ladungssinnes bei verschiedener Ableitungsweise mittels Silber-Chlorsilber.

nun aber versuchen, die von mir beobachteten elektrischen Erscheinungen auf mechanische oder thermische Vorgänge bei direkter Berührung der Elektroden zurückzuführen, somit als Benetzungs-, Rüttel- oder Strömungsströme oder als Thermoströme oder als Konzentrationsströme zu deuten. Dem widersprach allerdings schon mein älteres Ergebnis, daß Berührung der Elektroden durch die freie Lösung an sich (beim Anfüllen des Röhrchens), ebenso Bewegung oder Erwärmung oder Konzentrationsänderungen an der einen Elektrode andersartige elektrische Erscheinungen ergibt, als sie bei der Kristallisation auftreten. Doch war zur Sicherstellung noch zu trachten, bei Einschaltung eines nicht metallischen Zwischenleiters zwischen Lösung bzw. Magma und Ableitungsdraht positive Resultate zu erhalten. Dies wurde zunächst durch direktes Eintauchen von Kohle- oder Tonstäbchen oder von chlorsilberbezogenen Silberdrähten erreicht. Weiterhin kam aber noch „seitliche" Ableitung

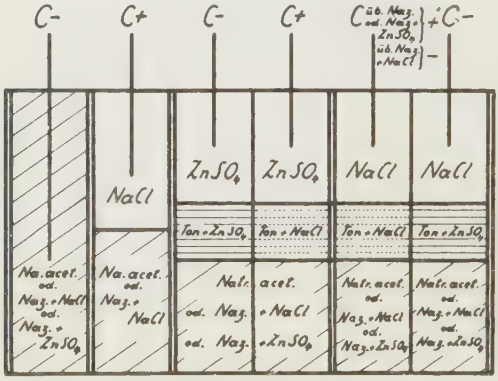


Abb. 7. Graphisches Schema des Ladungssinnes bei verschiedener Ableitungsweise mittels Kohle.

von der kristallisierenden Lösung mittels einer leitenden, aber selbst nicht erstarrenden Flüssigkeitszone in Verwendung, sei diese einfach darübergeschichtet oder aber durch eine benetzte Tonplatte getrennt. Auch Kombinationen von direkter und indirekter Ableitungsweise oder von beiden Formen indirekter wurden geprüft. Je nach Qualität der Solidelektroden, der Elektrolytlösung und der Benetzung des Tones ergaben sich charakteristische Verschiedenheiten. Bezüglich all dessen

Abb. 8. Oben: Direktableitung von Zink in Natriumacetat + NaCl (Teilableitung $^1/_4$) (V. 477), Front positiv (E_1 apicopetal geschaltet); unten: 1. Durcheichung vor Erstarrung, corr. 2,5 MV, 2. Durcheichung nach Erstarrung, corr. 2,5 MV.

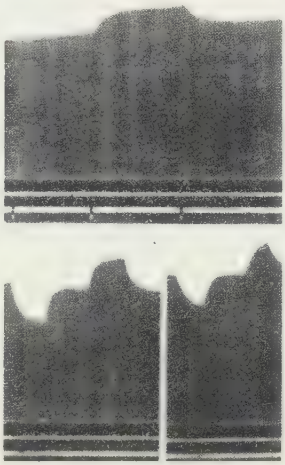


Abb. 9. Oben: Direktableitung von Silber mit Chlorsilberüberzug (Ag + AgCl) in Natriumacetat + NaCl (V. 255), Front negativ (E_1 apicofugal geschaltet), entsprechend E_2 kleine positive Vorzacke; unten: 1. Durcheichung vor Erstarrung, 3 MV, Durcheichung nach Erstarrung, 3 MV.

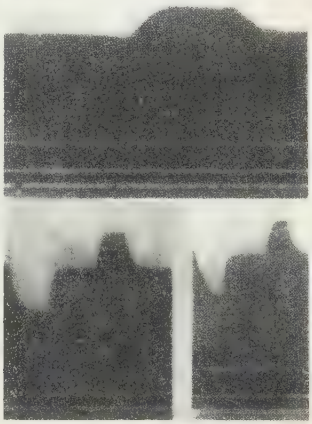


Abb. 10. Oben: Direktableitung von Kohle in Natriumacetat + NaCl, V. 118, Front: nach kleinem positivem Vorschlag negativ (E_1 nach apicopetalem Vorschlag apicofugal geschaltet); unten: 1. Durcheichung vor Erstarrung, 3 MV, 2. Durcheichung nach Erstarrung, 3 MV.

darf auf drei graphische Schemata verwiesen werden, aus denen ohne weiteres die Details bezüglich Ladungssinnes zu entnehmen sind (Abb. 5, 6, 7). Zur Illustration der Potentialschwankungen bei direkter (vgl. Abb. 8, 9, 10) und indirekter Ableitung (vgl. Abb. 11, 12, 13) seien auch einige noch nicht reproduzierte Ausschnitte von Originalaufnahmen (in starker Verkleinerung) zur Darstellung gebracht, deren Graphik und Text für sich selbst sprechen.

Auf Grund des hier nur angedeuteten, reichen Materials (von 495 photographisch registrierten Einzelversuchen) darf die Vorstellung als erwiesen bezeichnet werden, daß bei der Kristallisation an der Phasengrenze zwischen Lösung und Kristallmagma oder richtiger in einer Grenzphase des Magmas von erheblicher Tiefe eine Energieabgabe nach dem Prinzip

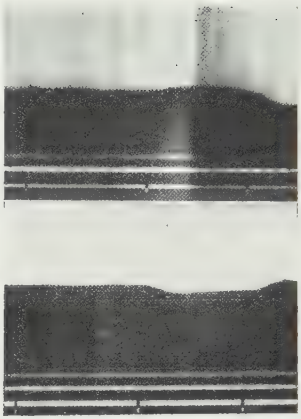


Abb. 11. Oben: Seitenableitung von Zn + $ZnSO_4$, Ton + $ZnSO_4$ über Natriumacetat + NaCl, V. 427. Front negativ (apicofugal); unten: Seitenableitung von Zn + $ZnSO_4$, Ton + NaCl über Natriumacetat + NaCl, V. 193. Front positiv (apicopetal).

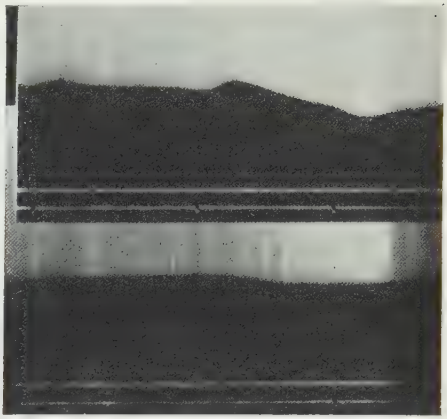


Abb. 12. Oben: Seitenableitung von C + $ZnSO_4$, Ton + $ZnSO_4$ über Natriumacetat + $ZnSO_4$, V. 399. Front negativ (apicofugal); unten: Seitenableitung von C + $ZnSO_4$, Ton + NaCl über Natriumacetat + $ZnSO_4$, V. 403. Front positiv (apicopetal).

maximaler Arbeit nicht bloß in Form von Wärmeentbindung, sondern auch in Form von Elektrizitätsproduktion erfolge. Dieselbe äußert sich nicht bloß in einer Ladung der Erstarrungsfront, sondern auch in einer *schichtweisen* Ladung in deren Umgebung, und zwar sowohl *hinter*, als anscheinend auch *vor* der Front. Wenigstens unter geeigneten Umständen lassen sich eine Vorzone, eine Grenz- oder Kontaktzone und Binnenzonen im Magma unterscheiden. Der Beginn der Potentialschwankungen scheint, wenigstens in gewissen Fällen, schon kurz *vor* Erreichen der ableitenden Elektrode durch die Kristallisationsfront zu liegen. (Der Eiweißchemiker könnte dabei an die Unterscheidung von Denaturierung und Ausflockung denken!)

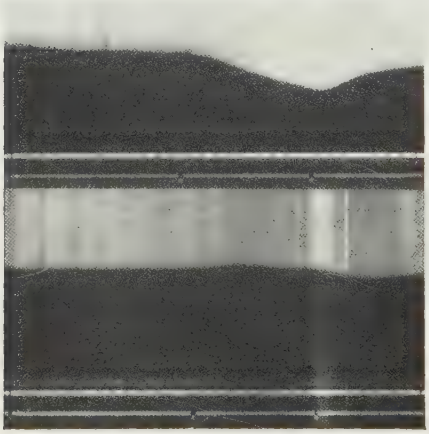


Abb. 13. Oben: Seitenableitung C in NaCl, Ton + NaCl über Natriumacetat + $ZnSO_4$, V. 397. Front positiv (apicopetal); unten: Seitenableitung C in NaCl, Ton + $ZnSO_4$ über Natriumacetat + $ZnSO_4$, V. 441. Front negativ (apicofugal).

Beim Auskristallisieren kombiniert sich somit Äußerung elektrischer Vektorialität oder Bildung von Schichten elektrischer Ladung mit Äußerung morphotischer Vektorialität, d. h. „Verzinkung“ (wie der

Techniker sagt) der zueinander passenden Raumgitter und Kristallstrukturen. Bei der Kristallbildung wird sozusagen die räumliche Zonalität des Kristalles vorgezeichnet, welche durch Verzinkung der Teilchen morphotisch erfüllt und festgelegt wird. Die Grundlage für die Kristallisationselektrizität gibt meines Erachtens die Trennung der als flüssige Kristalle auffaßbaren Lösungsteilchen vom Lösungswasser ab.

Zusammenfassung.

1. Übersättigte Lösungen oder Schmelzen — insbesondere von Natrium- und Kaliumacetat, Natriumthiosulfat, Salol, Kalialaun und Chromalaun — erweisen sich als unbegrenzt haltbar bei Fernhalten von spezifischen Keimen, unempfindlich gegen Einbringen beliebiger, „nichtinfektiöser" Objekte, besonders fremdartiger Kristalle. Auch gegen heteromorphe Kristalle anderer Hydratstufen derselben Substanz besteht „Immunität". Zur mikroskopischen Beobachtung solcher nichtinfektiösen Abscheidungen wird eine besondere Mikroküvette angegeben.

2. Als eine besondere Methode der Infizierung eingeschmolzener Lösungsproben wird die „Impfung durch die Glaswand" angegeben, d. h. die Veranlassung von Kristallabscheidung durch Trennung von dem durch lokale Abkühlung ausfrierenden Lösungswasser.

3. Die Grundlage der Spezifität des wirksamen Keimes wird erblickt in Übereinstimmung an Raumgitter und Kristallstruktur (Art der Ineinanderstellung der Raumgitter). Zwecks „Verzinkung" müssen Impfkristalle und Lösungskristalle zueinander passen wie der Schlüssel zum Schloß. Die Impfprobe auf Infektiosität oder Nichtinfektiosität wird sonach zu einer besonderen Mikromethode für Diagnose von Übereinstimmung oder Fremdheit an Charakter des Raumgitters und der Kristallstruktur.

4. Bezüglich des Energieumsatzes bei Kristallisation ist deutliche Wärmeentbindung, nicht aber Produktion von strahlender Energie (nach photographischer Wirkung) nachzuweisen. Hingegen erfolgt nach eigenen älteren Beobachtungen am Saitengalvanometer, neueren am Kapillarelektrometer eine Produktion von elektrischer Ladung in Schichten, von denen anscheinend eine sogar dem Erreichen der Elektroden vorangeht. Ableitung durch Metalle ergibt eine positive, durch Kohle eine negative Hauptfront. Eine Deutung der Kristallisationsströme als vorgetäuscht durch Benetzung, Rütteln, Strömung, Temperatur- oder Konzentrationsdifferenzen wurde einerseits durch die deutliche Verschiedenheit der Effekte solcher Einwirkungen, anderseits durch das positive Ergebnis „seitlicher Ableitung" durch nichterstarrende Elektrolytlösungen (bloß überschichtend oder unter Tonzwischenschaltung), also ohne Erreichen der festen Elektroden durch die Kristallisation, ausgeschlossen. Die Grundlage der Kristallisationselektrizität ist vielmehr

in der Trennung der als flüssige Kristalle auffaßbaren Lösungsteilchen vom Lösungswasser zu erblicken. Bei der Kristallisation kombiniert sich Äußerung morphotischer Vektorialität oder „Verzinkung" zueinander passender Raumgitter und Kristallstrukturen mit Äußerung elektrischer Vektorialität oder Zonalität.

Summary.

1. Supersaturated solutions or melts — especially those of sodium or potassium acetates, sodium thiosulphate, salol, potassium and chromium alums — may be preserved indefinitely in the absence of specific nuclei, and are unaffected by the introduction of various "non-infecting" objects, especially alien crystals. The immunity persists in the presence of heteromorphous crystals of other hydrates of the same substance. A special micro-bulb has been devised for the microscopical observation of such non-infecting deposits.

2. As a special method for the infecting of test solutions contained in sealed tubes, the "seeding through the tube wall" is adduced, i. e. the promotion of the deposition of crystals by freezing the solvent by local cooling.

3. The basis of the specific action of the active nucleus is seen in connection with the space-lattice and crystal structure (nature of the interpenetration of the space-lattices). For the purpose of dove-tailing, the seeding crystals and those from the solution must fit into each other like lock and key. The seeding test for infection or non-infection thus becomes a special micro-method for diagnosing the coincidence or otherwise of the space-lattice and the crystal structure.

4. With regard to energy changes on crystallisation, a definite evolution of heat has been detected, but not the production of radiant energy. On the other hand, older observations with a galvanometer and more recent ones with a capillary electrometer have shown that a production of electrical charges in layers results, one of which is produced apparently even before the electrodes are reached by the zone of crystallisation.

Conduction through metals yields a positive main front, through carbon a negative one. An explanation of the crystallisation currents as having been produced by wetting, shaking, stream action, and temperature or concentration differences is excluded on the one hand by the wellmarked difference in effect shown by such actions, and on the other hand by the positive result of "side conduction" by non-solidifying electrolyte solutions (only superposed, or with interposition of a diaphragm, i. e. without the solid electrodes being reached by the crystallisation).

The basis of the crystallisation electricity is rather to be seen in the separation from the solvent of small particles of solution, which may be regarded as liquid crystals. In the crystallisation there are combined the manifestations of morphological vector properties or the "dove-tailing" of space-lattices and crystal structures which fit into one another, and of electrical vector properties or zonality.

Résumé.

1° Les solutions sursaturées et les sels fondus — en particulier, les acétates de potassium et de sodium, le thiosulfate de sodium, le salol, les aluns de potassium et de chrome — se montrent indéfiniment stables s'ils sont à l'abri de germes spécifiques; ils sont insensibles à l'apport de matières «non infectieuses», surtout de cristaux de nature étrangère. L'«Immunité» persiste

aussi vis-à-vis des cristaux hétéromorphes des autres stades d'hydratation de la même substance. Pour l'observation de telles séparations (dépôts) «non infectieuses», l'auteur a décrit une microcuvette spéciale.

2° Comme méthode particulière de l'infection des solutions d'essai, on signale «l'inoculation par la paroi de verre», c'est-à-dire, l'occasion d'un dépôt cristallin par séparation d'avec le solvant (aqueux), congelé, grâce à une réfrigération locale.

3° La base de la spécificité du germe agissant est considérée en relation avec la maille et la structure cristalline (façon dont les mailles se trouvent disposées les unes vis-à-vis des autres). Relativement à l'infection, les cristaux inoculés et les cristaux de la solution doivent s'accorder les uns avec les autres, comme la clé à la serrure. Le teste d'inoculation d'infection ou de non infection, sera ainsi une microméthode spéciale pour le diagnostic d'une concordance ou, au contraire, d'une nature étrangère avec le caractère de la maille et de la structure cristalline.

4° Relativement à la variation d'énergie, on montre que, lors de la cristallisation, il y a dégagement de chaleur sensible, mais pas de production d'énergie rayonnante (d'après l'action photographique). En revanche, d'après les observations propres, tout d'abord au galvanomètre balistique, plus récemment à l'électromètre capillaire, il s'avère une production de charge électrique dans les couches. D'une décharge par les métaux, il résulte un front principal positif, par le charbon, un front principal négatif. Une interprétation des courants de cristallisation, décevante, expliquée par l'humidité, l'agitation, le courant du liquide, les différences de température et de concentration, serait exclue d'une part, par la nette différence des effets de telles manifestations, d'autre part, par le résultat positif d'une «dérivation latérale» par les solutions d'électrolytes non congelables (seulement, par couche superficielle ou par séparation semi-perméable, donc sans contact par cristallisation avec les électrodes solides).

Les bases de l'électricité de cristallisation sont bien plus à rechercher dans la séparation du milieu solvant des particules de la solution considérées comme cristaux liquides.

Dans la cristallisation, se combinent une manifestation de notion vectorielle morphologique ou «préassemblage» des mailles et des structures cristallines, convenables entre elles et une manifestation de notion vectorielle d'électricité ou zonale.

Institutt for Uorganisk Kjemi, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim.

Über die quantitative Abscheidung kleiner Goldmengen aus Lösungen durch Mikroelektrolyse.

Von

M. G. Raeder und **O. S. Kyllingstad.**

(Eingelangt am 22. April 1939.)

Für die Ausscheidung kleiner Goldmengen aus Lösungen stehen prinzipiell mehrere Wege offen. So hat man das Gold

a) auf mit Reduktionsmitteln wie Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen imprägnierte Seide aus der Lösung reduziert,[1]

b) zusammen mit größeren Mengen von zugesetzten Bleisalzen durch Zinkstaub reduziert, wobei das reduzierte metallische Blei als „Goldsammler" dient,[2]

c) unter Zusatz von größeren Bleisalzmengen durch Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid niedergeschlagen, also mit Verwendung von Bleisulfid als Goldsammler,[3]

d) elektrolytisch ausgefällt.

Ohne hier auf die mikroanalytische Verwendbarkeit der anderen Methoden einzugehen, soll im folgenden von einigen Versuchen über die mikroelektrolytische Ausscheidung des Goldes berichtet werden.

Makroanalytisch wird das Gold allgemein unter Verwendung von Platinelektroden aus Kaliumcyanidlösungen gefällt, doch sind auch Natriumsulfidlösungen anwendbar.[4] Bei der Ausfällung aus cyankalischer Lösung sollen die Platinanoden einen unbedeutenden Gewichtsverlust erleiden, angeblich jedoch ohne Gefahr einer Platinausscheidung auf der Kathode.[4] Auch wird weiter die Verwendung von Chloridlösungen (Platin-Iridiumanoden) erwähnt.[4]

Mikroanalytisch hat *K. Fuchs* das Gold aus Cyanidlösungen im *Pregl*schen Mikroelektrolysenapparat bestimmt.[5] Er gibt an, zufriedenstellende

---

[1] *J. Donau*, Mikrochemie **8**, 257 (1930).

[2] *K. Friedrich*, Metallurgie **3**, 586 (1906).

[3] *F. Haber* und *J. Jaenicke*, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 156 (1925).

[4] *A. Fischer* und *A. Schleicher*, Elektroanalytische Schnellmethoden, 2. Aufl., S. 159. Stuttgart 1926.

[5] *K. Fuchs*, Mikrochemie **1**, 86 (1923).

Resultate bei Goldmengen von 0,2 bis 5 mg erhalten zu haben. Aus Chloridlösungen hat *Fuchs* wegen der anodischen Chlorentwicklung keine guten Resultate erzielt.[1]

Später haben *F. Hernler* und *R. Pfeningberger*[2] das Gold nach *Fuchs* in einem modifizierten *Pregl*-Apparat bestimmt. Aus Cyanidlösung haben diese Verfasser bei 3,5 V und 8 bis 15 Minuten Elektrolysenzeit noch Goldmengen bis zu 20 γ herab mit Abweichungen von 0 bis $-4\,\gamma$ bestimmt.

Die vorliegende Arbeit hat die Ausfällung von noch kleineren Goldmengen zum Gegenstand der Untersuchung.

Bei Substanzmengen von weniger als etwa 20 γ beginnen die Wägefehler der gewöhnlichen Mikrowaage sich störend bemerkbar zu erweisen, um bei Mengen von weniger als 10 bis 5 γ den Wert einer gewichtsanalytischen Bestimmung ziemlich illusorisch zu machen. Zwar kann man bei Verwendung besonderer Waagentypen bei sehr kleinem Bruttogewicht des Wägekörpers genauere Wägungen erzielen, doch wird man bei solch kleinen Goldmengen weit praktischer und mit wesentlich größerer Genauigkeit zur mikrodokimastischen Präparierung des elektrolytisch abgeschiedenen Goldes und mikrometrischen Bestimmung des Goldkorns übergehen.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde diese letztere Arbeitsweise gewählt. Das Gold wurde auf Kathoden von Probierblei ausgeschieden, das Blei nach *F. Haber* und *J. Jaenicke* (s. Fußnote 3, S. 112) abgetrieben und das Goldkorn unter dem Mikroskop mittels Okularmikrometers ausgemessen.

Bei den Versuchen wurden Lösungen von Tetrachlorogoldsäure ($HAuCl_4 \cdot 4\,H_2O$) verwendet, deren Goldgehalt durch vorsichtige thermische Zersetzung und Wägen des metallischen Goldes bestimmt wurde. Durch Einwägen wurden drei Probelösungen I, II und III hergestellt mit 11,1, 2,22 und 1,11 γ Au im Milliliter. Einwäge- und Meßfehler bei Volummessungen können bei dem Goldgehalt der Lösung I mit $\pm 0{,}03\,\gamma$ Au für je 1 ml in Rechnung gebracht, bei den verdünnteren Lösungen II und III jedoch praktisch außer acht gelassen werden. Zu jedem Elektrolysenversuch wurde die Goldlösung aus einer Mikrobürette ausgemessen mit einem größten Fehler von $\pm 0{,}1\,\gamma$ Au für eine Ausmessung bei Lösung I, $\pm 0{,}02\,\gamma$ bei Lösung II und $\pm 0{,}01\,\gamma$ bei Lösung III. Zur Ausmessung des Goldkorns diente ein Okularmikrometer mit 330 Teilstrichen auf 1 mm. Bei einem Ablesungsfehler von 0,2 Teilstrichen errechnet sich unter Voraussetzung eines kugelförmigen Goldkorns ein größter Ausmessungsfehler von etwa $\pm 0{,}32\,\gamma$ bei einer Goldmenge von 22 γ, $\pm 0{,}19\,\gamma$ bei Goldmengen von 10 γ, $\pm 0{,}07\,\gamma$ bei Mengen von 2,2 γ und $\pm 0{,}04\,\gamma$ bei Mengen von 1 γ.

[1] S. Fußnote 4, S. 112.

[2] *F. Hernler* und *R. Pfeningberger*, Mikrochemie **21**, 116 (1937).

Der gesamte größte systematische Bestimmungsfehler bei verschiedenen Goldmengen und Arbeitslösungen geht aus Tabelle I hervor.

Tabelle I.

Goldmenge in γ	Probelösung	Systematischer Bestimmungsfehler in γ
22	I	$\pm$ 0,45
—	II	$\pm$ 0,33
—	III	$\pm$ 0,33
10	I	$\pm$ 0,32
—	III	$\pm$ 0,19
2	III	$\pm$ 0,07
1	III	$\pm$ 0,04

Zu diesen systematischen Versuchsfehlern kommen noch die Arbeitsfehler beim Abtreiben und Präparieren des Goldkorns. Theoretisch sollten diese Fehler den meßtechnischen gegenüber wohl klein sein, dürften sich aber praktisch bei sehr kleinen Goldmengen doch recht stark geltend machen.

Zuerst wurde eine Versuchsserie mit cyankalischen Goldlösungen durchgeführt: Elektrolyt = angewendete Goldlösung + 3 Tropfen 2 n-Kalilauge + 5 Tropfen 2 n-Kaliumcyanidlösung; Platindrahtanode, Bleidrahtkathode. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt.

Tabelle II. Elektrolyse aus kalter Cyanidlösung. 4 bis 6 Volt. 20 bis 30 mA.

Lösung	Volumen in ml	Angewendete Goldmenge in γ	Elektrolysendauer	Gold gefunden in γ	Fehler in γ
III	1	1,1	Über Nacht	0,92	— 0,18
—	—	—	—	0,98	— 0,12
—	—	—	—	0,96	— 0,14
—	—	—	—	0,88	— 0,32
—	2	2,2	4 Stunden	1,92	— 0,28
—	—	—	—	2,02	— 0,18
—	—	—	3 Stunden	1,76	— 0,44
—	—	—	—	1,64	— 0,56

Bei keinem der Versuche war die Abscheidung vollständig. Alle Fehler gehen über die Fehlergrenzen hinaus.

Größere Stromdichten waren bei den Drahtelektroden wegen Gefahr des Verspritzens nicht anwendbar. Bei den Versuchen der Tabelle III wurden daher Platin- bzw. Bleibleche von 1 cm² Oberfläche als Elektroden verwendet.

Auch hier überschreiten alle Fehler die Fehlergrenzen. Die negativen Fehler bei kurzer Elektrolysendauer gehen bei längerer Elektrolysenzeit in positive über. Offenbar werden die Platinanoden angegriffen und Platin auf der Kathode zusammen mit Gold abgeschieden. Insofern

stehen die Ergebnisse mit denen von *K. Fuchs* (Fußnote 5, S. 112) in Widerspruch. Die Goldperlen waren nicht einwandfrei gefärbt und von rauher, nicht glattgeschmolzener Oberfläche, was auch auf einen Platingehalt hindeutet. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch Elektrolysen aus Natriumsulfid enthaltenden und aus salzsauren Lösungen.

Tabelle III. Elektrolyse aus kalter Cyanidlösung.
$D_K = 50$ mA/cm². 6 Volt.

Lösung	Volumen in ml	Goldmenge in γ	Elektrolysendauer in Stunden	Gold gefunden in γ	Fehler in γ
I	0,4	4,4	6	4,7	+ 0,3
—	—	—	—	4,9	+ 0,5
—	0,6	6,6	3	5,2	— 1,4
—	—	—	6	8,1	+ 1,5
—	1,0	11,1	—	10,2	— 0,9
—	—	—	—	9,6	— 1,5
—	—	—	14	16,5	+ 5,4
—	—	—	—	17,2	+ 6,1

Weitere Versuche erwiesen, daß in gewöhnlichen Bleistiftminen ein resistentes und vorteilhaftes Anodenmaterial vorliegt. Solche Anoden ermöglichen auch den Übergang zu Chloridlösungen an Stelle der — bestenfalls — noch immer recht lästigen Cyanidlösungen. Die Bleistifte sollten möglichst hart sein, *H 5* hat gute Dienste geleistet. Die Stifte wurden zwar während der Elektrolyse angegriffen, jedoch nur in unbedeutendem Maße und ohne daß sich ein Einfluß auf die kathodische Ausscheidung zeigte. Mehr als etwa 25 mA/cm² vertragen sie kaum.

Tabelle IV. Bleistiftanode. Goldchloridlösung + 3 bis 5 Tropfen 2 n-Salzsäure. Zimmertemperatur. $D_K = D_A = 20$ mA/cm². 6 Volt.

Lösung	Volumen in ml	Goldmenge in γ	Elektrolysendauer in Stunden	Gold gefunden in γ	Fehler in γ
I	2	22,2	8	22,5	+ 0,3
—	—	—	—	22,2	0
—	—	—	6	22,3	+ 0,1
—	—	—	—	21,9	— 0,3
—	—	—	5	20,8	— 1,4
—	—	—	—	21,3	— 0,9

Nur die beiden letzten Versuche (Tab. IV) mit je 5 Stunden Elektrolysendauer zeigen Fehler, die über die systematischen Fehlergrenzen hinausgehen.

Bei den Versuchen der Tabelle V wurden den Elektrolyten statt Salzsäure 3 bis 5 Tropfen 2 n-Kaliumchloridlösung zugefügt.

Tabelle V. Bleistiftanode. Goldchloridlösung + 3 bis 5 Tropfen 2 n-Kaliumchloridlösung. Zimmertemperatur. $D_K = D_A = 20$ bis 25 mA/cm². 6 Volt.

Lösung	Volumen in ml	Goldmenge in γ	Elektrolysendauer in Stunden	Gold gefunden in γ	Fehler in γ
I	2	22,2	5	22,3	+ 0,1
—	—	—	—	22,0	— 0,2
—	—	—	4	21,9	— 0,3
—	—	—	—	22,2	0
—	—	—	3	18,7	— 3,5
—	—	—	—	19,3	— 2,9
III	10	11,1	—	10,8	— 0,3
—	—	—	—	10,9	— 0,2
—	15	16,65	—	16,3	— 0,35
—	—	—	—	16,3	— 0,35
—	20	22,2	4	22,1	— 0,1
—	—	—	—	22,0	— 0,2
—	—	—	3	21,8	— 0,4
—	—	—	—	21,6	— 0,6
—	25	27,75	4	27,4	— 0,35
—	—	—	—	27,6	— 0,15

Die Fällungen erfolgten bei Zusatz von Kaliumchlorid besser als bei Gegenwart freier Salzsäure. Alle Versuche mit dreistündiger Elektrolysendauer ergaben negative Fehler über die Fehlergrenzen hinaus. Bei vierstündiger oder längerer Elektrolysendauer liegen die Fehler sämtlich innerhalb der systematischen Fehlergrenzen.

Es wurden endlich auch Elektrolysen in siedender Chloridlösung unter Verwendung des *Pregl*schen Rückflußapparates versucht. Die Resultate zeigt die Tabelle VI.

Tabelle VI. Bleistiftanoden. Goldchloridlösung + 3 bis 5 Tropfen 2 n-Kaliumchloridlösung. Siedetemperatur. $D_K = D_A = 20$ bis 25 mA/cm². 6 Volt.

Lösung	Volumen in ml	Goldmenge in γ	Elektrolysendauer in Minuten	Gold gefunden in γ	Fehler in γ
I	2	22,2	30	21,9	— 0,3
—	—	—	—	22,0	— 0,2
—	—	—	20	22,2	0
—	—	—	—	21,9	— 0,3
III	10	11,1	—	11,0	— 0,1
—	—	—	—	11,1	0
—	—	—	15	10,6	— 0,5
—	—	—	—	10,9	— 0,2
—	—	22,2	20	22,4	— 0,2
—	—	—	—	22,1	— 0,1
—	—	6,3	30	6,1	— 0,2
—	—	1,6	—	1,7	— 0,1
	—	0,4	—	0,4	0

Die Versuche mit 15 Minuten Elektrolysendauer zeigten unvollständige Fällung. Bei 20minutiger oder längerer Elektrolysendauer dagegen liegen die Fehler durchwegs innerhalb der systematischen Fehlergrenzen.

Zusammenfassung.

Bei Elektrolyse von kaliumchloridhaltigen Goldchloridlösungen unter Verwendung von harten Bleistiftminen als Anoden ergab die Abscheidung von Goldmengen zwischen 0,4 γ und 30 γ innerhalb der systematischen Fehlergrenzen von einigen Hundertstel bis zu wenigen Zehntel γ richtige Werte. Die erforderliche Elektrolysendauer war bei $D_K = D_A = 20$ bis 25 mA cm² und Siedehitze nicht unter 20 Minuten, bei Zimmertemperatur ohne Rühren nicht unter 4 Stunden.

Zur quantitativen Bestimmung wird das Gold am besten auf goldfreie Probier-Bleibleche ausgefällt, das Blei nach bekannten mikrodokimastischen Arbeitsverfahren abgetrieben und das Goldkorn mikrometrisch ausgemessen.

Summary.

In the electrolysis of auric chloride solutions containing potassium chloride, hard pencil leads being used as anodes, correct values were obtained for quantities of gold ranging from 0,4 to 30 γ, within the permissible limits of error. The time required for electrolysis with a current density of 20–25 milliampères per sq. cm. was not less than 20 minutes when carried out at the boiling-point; at the ordinary temperature, and when stirring was not employed, a minimum of 4 hours was necessary.

For the quantitative determination, the gold is preferably precipitated upon sheets of assay lead, free from gold. The lead is then eliminated by the customary methods, and the residual bead of gold measured micrometrically.

Résumé.

Lors de l'électrolyse de solutions de chlorure d'or renfermant du chlorure de potassium, utilisant des mines (dures) de crayons comme anodes, la séparation de quantités d'or entre 0,4 et 30 γ est très bonne, compte tenu des erreurs systématiques de quelques centièmes jusqu'à quelques dixièmes.

La durée de l'électrolyse a été de 20 minutes dans les conditions suivantes: $D_K = D_A = 20$ jusqu'à 25 mAmp/cm² à la température de l'ébullition; à la température de la chambre, sans agitation, la durée était de quatre heures.

La meilleure manière pour la détermination quantitative est de précipiter l'or sur une tôle d'essai plombée exempte d'or. Le plomb est traité d'après les micro-méthodes de travail connues et le grain d'or est mesuré micrométriquement.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

Edith Nadler, Wien.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Erényi, G. (5, Károly Király-ut, Budapest, 7): The detection of zinc in presence of iron. Analyst **64**, 271 (1939). 0,1 γ Zink kann bestimmt werden.

Holleck, L. (Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.): Die analytische Bestimmung des Europiums in Gemischen seltener Erden mit Hilfe des Polarographen. Z. analyt. Chem. **116**, 161 (1939).

Josephson, B. (Chemical Department, Karolinsky Institutet, Stockholm): A volumetric method for the determination of sulphur and sulphate ion. Analyst **64**, 181 (1939).

Mayr, C. und *Gebauer, A.* (Wien, Universität): Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure. Z. analyt. Chem. **116**, 225 (1939).

Nielsen, J. P., Maeser, Sh. und *Jennings, D. S.* (Utah Agricultural Experiment Station, Logan Utah): Evidence favouring the existence of the compound hydrogen perselenide. J. Amer. chem. Soc. **61**, 440 (1939).

Schwaibold, J. und *Nagel, G.* (München): Die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Blei und Zink mit Dithizon, mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien. III. Das Vorkommen von Kupfer, Blei und Zink in pflanzlichen Produkten und Lebensmitteln. Vorratspflege u. Lebensmittelforschung **2**, 223 (1939).

---

[1] Umfaßt die Literatur des Zeitraumes vom 25. März bis 5. Mai 1939.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Mh. Chem.; Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. anorg. allg. Chem.; Z. analyt. Chem.; Z. physik. Chem.; Z. Elektrochem.; Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; J. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Z.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Analyst; J. chem. Soc. London; Nature; C. R. Acad. Sci.; Bull. Soc. Chim. France; Gazz. chim. Ital.; J. Amer. chem. Soc.; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; J. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Spacu, P. und *Niculescu, M.* (Bukarest, Rumänien, Technische Hochschule): Über die quantitative Trennung des Eisens von Kupfer und Mangan und die Bestimmung dieser Elemente. Z. analyt. Chem. **116**, 119 (1939). Halbmikroanalytisch.

Torrance, S. (The Sir John Cass Technical Institute, Jewry Street, London, E. C. 3): The micro-electrolytic deposition and determination of arsenic. Analyst **64**, 263 (1939). Abscheidung von Arsen(III) gemeinsam mit einer genau bestimmten Menge Kupfer; Arsen(V) wird nicht abgeschieden. Hydrazinsulfat als Depolarisator.

Urech, P. (Neuhausen am Rheinfall, Forschungsinstitut der A. I. A. G.): Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums I. Helv. chim. Acta **22**, 322 (1939).

Urech, P. (ebenda): Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums II. Helv. chim. Acta **22**, 331 (1939).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

de Brouckère, Lucia (Universiteit van Brussel, Faculteit de natuurwetenschappen): Over de adsorptie van electrolyten aan kristaloppervlakken. Chem. Weekbl. **36**, 54 (1939).

Caldwell, M. L., Doebbeling, S. E. und *von Wicklen, F.* (Department of Chemistry, Columbia University, New York, N. Y.): A study of the influence of heavy water upon the activities and upon the stabilities of the amylases of barley and of malted barley. J. Amer. chem. Soc. **61**, 125 (1939).

Frank, F. und *Ruska, H.* (Berlin, Ornithologische Abteilung des Zoologischen Museums der Universität und Berlin-Siemensstadt, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens-Halske A. G.): Übermikroskopische Untersuchungen der Blaustruktur der Vogelfeder. Naturwiss. **27**, 289 (1939). Aufnahmen.

Gucker, F. T. jr., *Pickard, H. B.* und *Planck, R. O.* (Chemical Laboratory of Northwestern University, Evanstone, Illinois): A new microcalorimeter; the heats of dilution of aqueous solutions of sucrose at 20–30° and their heat capacities at 25°. J. Amer. chem. Soc. **61**, 459 (1939).

Hofer, E. (Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg): Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Kristallen und ihrer Größe bei der Abscheidung aus einer Lösung. Z. physikal. Chem., Abt. A, **183**, 455 (1939).

Kolthoff, I. M. und *v. Fischer, W.* (School of Chemistry of the Institute of Technology of the University of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Studies on aging of precipitates. XXIV. The apparent effect of filtration upon the aging of fresh lead sulfate. Aging of lead sulfate in excess of lead and of sulfate. J. Amer. chem. Soc. **61**, 191 (1939).

Kolthoff, I. M. und *v. Fischer, W.* (ebenda): Studies on aging of precipitates. XXV. The speed of solution of lead sulfate as an indication of the progress of aging. J. Amer. chem. Soc. **61**, 195 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Die unter I angeführten Zeitschriften.

Matula, J. (Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien): Physikalisch-chemische Untersuchung an methyliertem Glutin. Biochem. Z. **300**, 284 (1939).

Schoon, Th. (Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem): Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. 40. Methodik und Anwendungsmöglichkeiten von Elektroneninterferenzmessungen. Angew. Chem. **52**, 245 (1939).

Stumpf, K. E. (Chemisches Institut der Universität Greifswald): Die Bestimmung der Teilchenzahl aerokolloider Systeme mit dem Spaltultramikroskop und der Verlauf der Aggregation in Aerosolen. Kolloid-Z. **86**, 339 (1939).

Vašiček, A. (Technische Hochschule, Brünn): Künstlich hergestellte Oberflächenschichten auf Glas. Kolloid-Z. **86**, 288 (1939).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Bandier, E. und *Hald, J.* (Biochemical Laboratory, Medicinalco, Ltd., Copenhagen, S.): 32. A colorimetric reaction for the quantitative estimation of nicotinic acid. Biochemical J. **33**, 264 (1939).

Cohen, P. P. (Department of Biochemistry, University of Sheffield): 58. Microdetermination of glutamic acid. Biochemical J. **33**, 551 (1939).

Fischer, H. und *Schröder, C. G.* (Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, München): Zur Konstitution der Verdine und über synthetische Rhodine. Liebigs Ann. Chem. **537**, 250 (1939).

Fujita, Akiji und *Numata, Isamu* (Biochemisches Laboratorium des Kitasato-Institutes, Tokyo): Über die kolorimetrische Bestimmung des Glutathions. I. Mitteilung. Bestimmung des reduzierten Glutathions. Biochem. Z. **300**, 246 (1939).

Fujita, Akiji und *Numata, Isamu* (ebenda): Über die kolorimetrische Bestimmung des Glutathions. II. Mitteilung. Bestimmung des Gesamtglutathions. Biochem. Z. **300**, 257 (1939).

Fujita, Akiji und *Numata, Isamu* (ebenda): Über kolorimetrische Bestimmung von Cystein und Cystin. Biochem. Z. **300**, 264 (1939).

Hennessy, D. J. und *Cerecedo, L. R.* (Chemistry Department, Fordham University, New York, N. Y.): The determination of free and phosphorylated thiamine by a modified thiochrome assay. J. Amer. chem. Soc. **61**, 179 (1939).

Holmes, H. N. und *Corbet, R. E.* (Leverance Chemical Laboratory, Oberlin College, Oberlin): Catalytic effects of porous powders on pure vitamine A. J. biol. Chemistry **127**, 449 (1939).

Karrer, P. und *Jaeger, W.* (Zürich, Chemisches Institut der Universität): Potentiometrische Titration einiger Carotinoide mit Gold(III)-chlorid. Helv. chim. Acta **22**, 314 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Liebigs Ann. Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von Z. anorg. allg. Chem. Siehe auch unter IV, VI, VII.

Klemen, *R.* und *Škerlak*, *T.* (Chemisches Institut der König Alexander-Universität, Ljubljana): Beitrag zur Maltosebestimmung nach *Bertrand*. Z. analyt. Chem. **116**, 169 (1939).

Needham, *J.* und *Boell*, *E. J.* (Biochemical Laboratory, Cambridge): 17. An ultramicro-kjeldahl technique. Biochemical J. **33**, 149 (1939). Technik für 1 bis 2 γ. Neue Apparatur.

Niculuescu, *M.* (Bukarest, Institut für Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie): Identifizierung und Bestimmung der Milchsäure in alkoholisch vergorenen Flüssigkeiten. Z. analyt. Chem. **116**, 175 (1939).

Williams, *R. J.*, *Weinstock*, *H. H.*, jr., *Rohrmann*, *E.*, *Truesdail*, *J. H.*, *Mitchell*, *H. K.* und *Meyer*, *C. E.* (Chemical Laboratories of the Oregon State College, Corvallis, Oregon): Pantothenic acid III. Analysis and determination of constituent group. J. Amer. chem. Soc. **61**, 454 (1939).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Ågren, *G.*, *Hammarsten*, *E.* und *Rosdahl*, *K. G.* (Biochemical Department of the Caroline Institute, Stockholm, Sweden): The disappearence of amino-nitrogen from cell-free liver extracts. II. J. biol. Chemistry **127**, 541 (1939).

Bandier, *E.* und *Hald*, *J.* (Biochemical Laboratory, Medicinalco, Ltd., Copenhagen, S.): 32. A colorimetric reaction for the quantitative estimation of nicotinic acid. Biochemical J. **33**, 264 (1939).

Bernheim, *F.* und *Bernheim*, *Mary L. C.* (Department of Physiology and Pharmacology and Biochemistry, Duke University, School of Medicine, Durham, North Carolina): The action of vanadium on the oxidation of phospholipids by certain tissues. J. biol. Chemistry **127**, 353 (1939).

Bernheim, *F.* und *Bernheim*, *Mary L. C.* (ebenda): The effect of titanium on the oxidation of sulfhydryl groups by various tissues. J. biol. Chemistry **127**, 695 (1939).

Coolidge, *Th. B.* (Department of Biochemistry, Duke University, School of Medicine, Durham, North Carolina): A simple cataphoresis apparatus. J. biol. Chemistry **127**, 551 (1939). Für kleinere und größere Substanzmengen zu verwenden.

Deuticke, *H. J.* und *Hollmann*, *S.* (Chemische Abteilung des Physiologischen Institutes der Universität Bonn): Über das Vorkommen von Hexosediphosphorsäure im Skelettmuskel. Z. physiol. Chem. **258**, 160 (1939). Es wird eine Methode zur Bestimmung von Hexosediphosphorsäure in der Muskulatur ausgearbeitet.

Fischer, *F. G.*, *Roedig*, *A.* und *Rauch*, *K.* (Würzburg, Chemisches Institut der Universität): Fumarathydrase, ein gelbes Ferment. Naturwiss. **27**, 197 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Z. physiol. Chem.; Biochem. Z.; Biochemical J.; Bull. Soc. Chim. biol.; C. R. Soc. Biologie; J. biol. Chemistry; J. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Fishman, W. H. (Department of Biochemistry, University of Toronto, Toronto, Canada): Studies on β-glucuronidase. I. A method of preparation and purification. J. biol. Chemistry **127**, 367 (1939). Beschreibung einer Cerisulfat-Titrationsmethode für Glukuronsäure.

Fujita, Akiji und *Numata, Isamu* (Biochemisches Laboratorium des Kitasato-Institutes, Tokyo): Über die kolorimetrische Bestimmung des Glutathions. I. Mitteilung. Bestimmung des reduzierten Glutathions. Biochem. Z. **300**, 264 (1939).

Fujita, Akiji und *Numata, Isamu* (ebenda): Über die kolorimetrische Bestimmung des Glutathions. II. Mitteilung. Bestimmung des Gesamtglutathions. Biochem. Z. **300**, 257 (1939).

Fujita, Akiji und *Numata, Isamu* (ebenda): Über die kolorimetrische Bestimmung von Cystein und Cystin. Biochem. Z. **300**, 264 (1939).

Hennessy, D. J. und *Cerecedo, L. R.* (Chemistry Department, Fordham University, New York, N. Y.): The determination of free and phosphorylated thiamin by a modified thiochrome assay. J. Amer. chem. Soc. **61**, 179 (1939).

Hollmann, S. (Chemische Abteilung des Physiologischen Institutes der Universität Bonn): Einwirkung von Calciumionen auf die Glykolyse in der Muskulatur. Z. physiol. Chem. **258**, 178 (1939).

Karrer, P. (Zürich, Chemisches Institut der Universität): Vitamin E und verwandte Verbindungen. Helv. chim. Acta **22**, 334 (1939). Auswertungsergebnisse.

v. Mallinckrodt-Haupt., A. St. (Universitäts-Klinik, Köln): Zur quantitativen Bestimmung des Vitamin B_1. Klin. Wschr. **18**, 467 (1939).

Massart, L. (Francquilehrstuhl am Therapeutischen Laboratorium der Universität Lüttich, Belgien): Über die Bedeutung und Eigenschaften der Succinodehydrase. Z. physiol. Chem. **258**, 190 (1939).

Matula, J. (Institut für Medizinische Kolloidchemie der Universität Wien): Physikalisch-chemische Untersuchungen an methyliertem Glutin. Biochem. Z. **300**, 284 (1939).

Melnick, D. und *Field, H.*, jr. (Department of Internal Medicine, Medical School, University of Michigan, Ann Arbor): Chemical determination of vitamin B_1. I. Reaction between thiamine in pure aqueous solution and diazotized *p*-aminoacetophenone. J. biol. Chemistry **127**, 505 (1939).

Melnick, D. und *Field, H.*, jr. (ebenda): Chemical determination of vitamin B_1. II. Method for estimation of the thiamine content of biological materials with the diazotized *p*-aminoacetophenone reagent. J. biol. Chemistry **127**, 515 (1939). Beschreibung einer neuen Apparatur für die Bestimmung.

Melnick, D. und *Field, H.*, jr. (ebenda): Chemical determination of vitamin B_1. III. Quantitative enzymic conversion of carboxylase (thiamine pyrophosphate) to the free vitamine. J. biol. Chemistry **127**, 531 (1939).

Meunier, P. und *Blancpain, Cl.* (keine Ortsangabe): La détermination quantitative de la vitamine antinévritique dans les milieux naturels. C. R. Acad. Sci. **208**, 768 (1939).

Möller, E. F., Zima, O., Jung, F. und *Moll, Th.* (Pharmakologisches Institut der Universität Heidelberg — Forschungslaboratorium E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt): Biologischer Vergleich von synthetischem und natürlichem Adermin. Naturwiss. **27**, 228 (1939).

Mukherji, A. (Laboratory of Physiological Chemistry, Amsterdam, University): The vitamin B complex in toxic conditions. J. Indian chem. Soc. **15**, 617 (1938).

Negelein, E. und *Brömel, H.* (Kaiser Wilhelm-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem): Protein der d-Aminosäureoxydase. Biochem. Z. **300**, 225 (1939).

Niculuescu, M. (Bukarest, Institut für Agrikulturchemie): Identifizierung und Bestimmung der Milchsäure in alkoholisch vergorenen Flüssigkeiten. Z. analyt. Chem. **116**, 175 (1939).

Randoin, L., Raffy, A. und *Gourévitch* (Laboratoire de Physiologie de la Nutrition à l'École des Hautes Études et Laboratoire de physiologie de M. Portier, Institut océanographique): La teneur en riboflavine (vitamine B_2) dans quelques organes de jeunes rats normaux et soumis à un régime dépourvu de vitamine B_2. C. R. Soc. Biologie **130**, 729 (1939).

Reichel, L. und *Schmid, O.* (Chemisches Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe und Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden): Über den Mechanismus der Synthese von Fettsäuren und Fett durch den Hefepilz *Endomyces vernalis*. Biochem. Z. **300**, 274 (1939).

Scheiner, H. (Laboratoire de biologie expérimentale de l'École pratique des Hautes Études): Une nouvelle méthode de détermination du titre cholinestérasique d'un sérum ou d'un extrait biologique. C. R. Soc. Biologie **130**, 752 (1939).

Schormüller, J. (Abteilung Biochemie des Reichsgesundheitsamtes, Berlin-Dahlem): Über das Vorkommen von Vitamin B_2 (Lactoflavin). II. Mitteilung. Vitamin B_2 in Organen. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 346 (1939).

Sumner, J. B. und *Dounce, A. L.* (Department of Physiology and Biochemistry, Cornell University, Ithaca, New York): Catalase II. J. biol. Chemistry **127**, 439 (1939).

Schwaibold, J. und *Nagel, G.* (München): Die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Blei und Zink mit Dithizon, mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien. III. Das Vorkommen von Kupfer, Blei und Zink in pflanzlichen Produkten und Lebensmitteln. Vorratspflege u. Lebensmittelforschung **2**, 223 (1939).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Alving, A. S., Rubin, J. und *Miller, B. F.* (Department of Medicine, University of Chicago, Chicago): A direct colorimetric method for

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Wien. klin. Wschr.; Wien. med. Wschr.; Klin. Wschr.; Münch. med. Wschr.; Dtsch. med. Wschr.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter III, VI, VII, VIII, IX.

the determination of inulin in blood and urine. J. biol. Chemistry **127**, 609 (1939). Kleinste Konzentrationen (2 Milligrammprozent) werden noch genau bestimmt.

Corcoran, A. C. und *Page, J. H.* (Lilly Laboratory for Clinical Research, Indianopolis City Hospital, Indianopolis): Applications of diphenylamine in the determination of levulose in biological media. I. The determination of inulin. II. The determination of levulose in small amounts of blood. J. biol. Chemistry **127**, 601 (1939). Bestimmung in sehr kleinen Blutmengen (0,2 ccm).

Dworacek, E. und *Pesta, H.* (1. Medizinische Universitätsklinik in Wien, Vorstand Prof. *H. Eppinger*): Über einen spektralanalytischen Nachweis des Kerasins und experimentelle Cerebrosidspeicherung im Sinne des Morbus Gaucher. Wien. klin. Wschr. **52**, 332 (1939).

Grab, W. (Physiologisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Wuppertal-Elberfeld): Tierexperimentelle Untersuchungen über Cyren (Dioxydiäthyl-stilben), einer synthetischen Verbindung mit der Wirkung des weiblichen Sexualhormons. Münch. med. Wschr. **86**, 436 (1939).

Grunke, W. (Medizinische Abteilung des Städtischen Krankenhauses zu Allerheiligen in Breslau): Über den Nachweis von Heparin im Blut. Klin. Wschr. **18**, 443 (1939).

Kellie, A. E. und *Zilva, S. S.* (Division of Nutrition, Lister Institute, London): 18. The vitamin C requirements of man. Biochemical J. **33**, 153 (1939).

Laroche, G., Simonet, H. und *Bompard, E.* (keine Ortsangabe): Contribution à l'étude de l'élimination urinaire des corps oestrogènes après injection d'hormones sexuelles. C. R. Soc. Biologie **130**, 521 (1939).

Lataste, C., Nguyen-Van-Lien und *Farinaud, M.* (Institut Pasteur de Saïgon): Recherche et dosage de la quinacrine dans le sang. C.R. Soc. Biologie **130**, 422 (1939).

Levaditi, C. (Institut Pasteur): Ultravirus et fluorescence. Méthode d'éstimation numérique des corpuscules élémentaires de la vaccine. C. R. Soc. Biologie **130**, 849 (1939).

Lu, G. D. (Medical Department of the Henry Lester Institute of Medical Research, Shanghai and the Biochemical Laboratory, Cambridge): 30. Studies on the metabolism of pyruvic acid in normal and vitamin B_1-deficient states. I. A rapid, specific and sensitive method for the estimation of blood pyruvate. Biochemical J. **33**, 249 (1939).

Piekarski, G. und *Ruska, H.* (Erbwissenschaftliches Forschungsinstitut des Reichsgesundheitsamtes und der I. Medizinischen Klinik der Charité und Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens-Halske A. G. Berlin): Übermikroskopische Darstellung von Bakteriengeißeln. Klin. Wschr. **18**, 383 (1939). Eine Reihe von Aufnahmen.

Rascher, S. und *Trumpp, J.* (München): Versuch einer kristallographischen Karzinomdiagnose. Münch. med. Wschr. **86**, 544 (1939). Vergrößerungen.

Reiser, R. (Durham, N. C.): Lipid changes in nerve degeneration in avitaminosis A. Journ. Lab. clin. Med. **24**, 701 (1939).

Schalm, *L.* (Universitätsklinik für Innere Medizin, Utrecht, Holland): Ein kleiner Apparat zur Messung des inneren Durchmessers der roten Blutzellen. Klin. Wschr. **18**, 470 (1939).

Schormüller, *J.* (Abteilung Biochemie des Reichsgesundheitsamtes, Berlin-Dahlem): Über das Vorkommen von Vitamin B_2 (Lactoflavin). II. Mitteilung. Vitamin B_2 in Organen. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 346 (1939).

Trevorrow, *V.* (Department of Biochemistry, Cornell University, Medical College, New York City): Studies on the nature of the iodine in blood. J. biol. Chemistry **127**, 737 (1939).

Urban, *M.* (Clinique médicale B): Sosage de l'albumine urinaire par le procédé d'*Esbach*. Erreurs dues au facteur température. C. R. Soc. Biologie **130**, 918 (1939).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Griffon, *H.* und *Le Breton*, *R.* (Val de Grâce, Laboratoire de Chimie): Sur l'identification des empoisonnements provoqués par le chlorase. C. R. Soc. Biologie **130**, 535 (1939).

Kofler, *A.* (Pharmakognostisches Universitätsinstitut, Innsbruck): Über den Nachweis von Ergotamin und Ergotaminin im Gynergen. Angew. Chem. **52**, 251 (1939).

Kofler, *A.* (ebenda): Fortsetzung obiger Arbeit. Angew. Chem. **52**, 260 (1939).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[2]

Caron, *H.* und *Paquet*, *D.* (keine Ortsangabe): Dosage colorimétrique des nitrates dans les eaux. Bull. Soc. Chim. France [5], **6**, 518 (1939).

Chevallier, *A.* und *Manuel*, *S.* (Laboratoire de biophysique de la Faculté de médicine): Sur une technique de dosage de la vitamine A dans le lait. C. R. Soc. Biologie **130**, 553 (1939).

Deco, *M.* (Institut de clinique et policlinique médicale M. Brull, Université de Liège): Variations saisonnières de la teneur du lait frais en vitamine A et en carotène. C. R. Soc. Biologie **130**, 817 (1939).

van Duuren, *A. J.* (Amsterdam, Scheikundig Laboratorium van de Afdeeling Handelsmuseum van het Kolonial Instituut): Het aantoonen van anattokleurstof in botervet. Chem. Weekbl. **36**, 169 (1939).

Fischler, *M.* und *Kretzdorn-Augustenberg*, *H.* (keine Ortsangabe): Über die Bestimmung von Arsen und Blei im Traubenwein und Trauben-

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharm. Ges.; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland; Pharmac. Weekbl.; siehe außerdem sinngemäß in den Abschnitten I, II, III, IV, V, VII, IX.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Z. Unters. Lebensmittel; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten II, III, IV, VI.

süßmost nach verschiedenen Methoden. Vorratspflege u. Lebensmittelforschung **2**, 223 (1939).

Flaveur, H. und *Genevois, L.* (Laboratoire de Chimie physiologique de la Faculté des sciences): Dosage des vitamines B_1 et B_2 dans les tissus végétaux. C. R. Soc. Biologie **130**, 497 (1939).

Gorbach, G. und *Windhaber, F.* (Biochemisches Institut der Technischen Hochschule, Graz): Die Bestimmung der Mineralbestandteile des Honigs mit Hilfe der Spektralanalyse. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 337 (1939).

Louden, C. und *Antrobus, H.* (Silcock's Laboratories, Liverpool): A convenient method for estimating the hydrocyanic acid by linseed cake. Analyst **64**, 187 (1939).

Pyriki, C. (Dresden): Zur Kenntnis des Tabaknikotins. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 379 (1939).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Berl, E. und *Koerber, W.* (Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Penna): Studies on cellulose compounds. J. Amer. chem. Soc. **61**, 154 (1939). Eine Reihe von Mikrophotographien von Cellulosefasern.

Hackl, O. (Chemisches Laboratorium der Geologischen Landesanstalt in Wien): Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Fluorbestimmung in Silikatgesteinen. Z. analyt. Chem. **116**, 92 (1939).

Quitmann, E. und *Cauer, H.* (Hygienisches Institut der Reichshauptstadt Berlin): Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft. Z. analyt. Chem. **116**, 81 (1939).

Szamek, G. (Sappemeer, Laboratorium der N. V. Carton — en Papierfabriek v. h. W. A. Scholten): Een titratiemethode voor de bepaling van magnesium. Chem. Weekbl. **36**, 168 (1939). Methode für Betriebsanalysen brauchbar.

Urech, P. (Neuhausen am Rheinfall, Forschungslaboratorium der A. I. A. G.): Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums I. Helv. chim. Acta **22**, 322 (1939).

Urech, P. (ebenda): Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums. II. Helv. chim. Acta **22**, 331 (1939).

IX. Apparative Behelfe.[2]

Baudoin, A. und *Lewin, J.* (keine Ortsangabe): Nouvel appareil à ultrafiltration. C. R. Soc. Biologie **130**, 599 (1939).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed; Chem. Weekbl.; J. Soc. chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Bourdillon, J. (Hospital of the Rockefeller Institute for Medical Research New York): An apparatus for the rapid and accurate determination of low osmotic pressures. J. biol. Chemistry **127**, 617 (1939). Anwendung auf biologisches Material.

Gucker, F. T., jr., *Pickard, H. B.* und *Planck, R. O.* (Chemical Laboratory of Northwestern University, Evanstone, Illinois): A new microcalorimeter: the heats of dilution of aqueous solutions of sucrose at 20–30° and their heat capacities at 25°. J. Amer. chem. Soc. **61**, 459 (1939).

Heatley, N. G., Bernheim, J. und *Chain, E.* (The Sir William Dunn School of Pathology, University of Oxford): A new type of micro-respirometer. Biochemical J. **33**, 53 (1939).

Kozeeff, W.-N. (keine Ortsangabe): Microviseur pour le réperage microscopique. C. R. Soc. Biologie **130**, 722 (1939).

Needham, J. und *Boell, E. J.* (Biochemical Laboratory, Cambridge): 17. An ultramicro-kjeldahl technique. Biochemical J. **33**, 149 (1939). Neue Apparatur. Technik für 1 bis 2 γ.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Division of Microchemistry, American Chemical Society

Abstracts of Papers presented at Baltimore, Maryland, April 3 to 7, 1939

W. T. Hallett, Chairman; *C. W. Mason,* Vice Chairman;
G. L. Royer, Secretary-Treasurer

D. M. Hubbard, The Kettering Laboratory of Applied Physiology, Cincinnati, Ohio: "A Photometric Dithizone Method for the Determination of Bismuth in Biological Material."

A photometric "mixed color" dithizone method for the determination of bismuth, applicable to biological material, has been devised.

The method although quite similar to the "mixed color" method for lead (published previously by the writer) differs in that bismuth cannot be extracted quantitatively with a chloroformdithizone solution in the presence of extraneous salts found in prepared ashed solutions of biological material. This element must be separated initially as the sulfide, using copper as an entraining agent to effect the removal of minute quantities, followed by three steps of extraction. The first step removes copper at p_H 9,5, the second step removes lead at p_H 2, and bismuth is finally separated as the pure dithizonate for its estimation. Interfering elements at the final step are lead, tin as stannous tin, and thallium as monovalent thallium. Lead has been removed as stated above, tin and thallium are oxidized and removed during the course of analysis; the latter, however, has not been encountered in biological material.

Although used specifically for the analysis of blood and urine, the method is applicable to other material. It is very sensitive; amounts below 5 gamma can be determined with a high degree of accuracy.

J. F. McClendon and *A. C. Bratton,* Laboratories of Physiological Chemistry, University of Minnesota, and Department of Pharmacology, Johns Hopkins Medical School: "The Determination of 'Thyroxine' Iodine in Blood and Tissues."

Thyroxine added to blood is recovered quantitatively by the following procedure: A 5 cc. sample is shaken one hour with 100 cc. of methanol and the solvent is decanted and replaced by 100 cc. of acetone. The insoluble residue is transferred to a cellulose sausage casing, dried, and analyzed for iodine by the *McClendon-Bratton* combustion method. Tissues are analyzed similarly, pulverizing in a steel mortar after freezing with liquid air prior to extracting with methanol and acetone. Analyses of tissues range from 0,86 to 1,17 micrograms of iodine per 5 gram sample in the mouse to 0,36 to 0,81 micrograms in man. The hormone iodine (in micrograms per 5 cc.) in the blood of 125 subjects was found to be $0{,}01 \times (\text{k cal. [sq. m.] hr.} - 20)$. "Thyroxine" iodine is provisionally stated to be determined by this method.

M. L. Deakins and *R. S. Manly*, School of Medicine and Dentistry, The University of Rochester, Rochester, N. Y.: "A Method for Microdetermination of Density in Calcified Tissues."

A method has been devised for determining the density of microquantities of calcified tissues. By cutting out blocks of the substance with a definite shape, measurement of the thickness and area permits a determination of the volume. As applied to human dentine, the probable error of a single determination amounts to about 1% for blocks with a volume of 5 cu. mm. In dentine, a volume determination is necessary for obtaining a true picture of the chemical changes due to caries, on account of the increasing porosity of the material.

A. E. Sobel and *B. A. Sobel*, The Jewish Hospital, Brooklyn, N. Y.: „Microestimation of Calcium in 0,1 cc. of Serum."

A previously reported calcium method [*A. E. Sobel* and *Sklersky*, J. Biol. Chemistry **122**, 665 (1938)] was modified to adapt it for the analysis of 0,1 cc. of serum (0,005 to 0,018 mg. of Ca). To accomplish this change a specially designed small centrifuge tube was introduced. The volume in which the calcium oxalate is precipitated as well as the washing fluid was decreased. Furthermore, a capillary microburet was employed in the final titration. This buret is calibrated to 0,001 cc. and estimations of 0,0001 cc. may be made.

The chemical principle is the same as previously reported. Calcium is precipitated as the oxalate in a small centrifuge tube. This is then converted to the carbonate at 475° to 525° C. The carbonate is dissolved in a hot solution of 10% boric acid. This solution is diluted and titrated to the p_H of a pure boric acid solution with 0,01 normal HCl.

The results compare favorably with the previous method where 20 times as much calcium was employed.

A. E. Sobel, *B. A. Sobel*, and *O. Gawron*, The Jewish Hospital, Brooklyn, N. Y.: "Investigation of the Nature of Phosphate Interference with the Dithizone Method of Lead Estimation with a Method of Overcoming It."

The amount of lead extracted with a given amount of dithizone solution rapidly decreased with increasing concentrations of phosphates. This interference may be of such magnitude that the color of the lead dithizone complex is completely masked by the unreacted green dithizone solution. It has been shown that in such cases several successive extractions with dithizone will remove all of the lead, which may be subsequently determined in the usual manner. The nature of the phosphate interference is discussed and shown to be due to the formation of an un-ionized, water-soluble lead complex.

Mary Helen McKenna, Harlem Hospital, New York City, N. Y.: "The Starch-Iodine System, II."

The complexities of this system have long been a great source of difficulty for the microanalyst and the student of reaction kinetics. Previous work [*Müller* and *McKenna*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1017 (1936)] has shown that the system obeys *Beer*'s law above a preliminary "dissociation stage". Under these conditions, the precise colorimetric determination of a tenth of a milligram of iodine is possible with simple equipment. Since quantities of the order of micrograms are equally important, the continued attack upon the

"dissociation" region is of interest. Heretofore wholly empirical calibration has been necessary and the required corrections often amount to 100%. The amount of iodine necessary to produce the least perceptible color (visual and photoelectric criteria) has been determined as a function of a total volume and iodide concentration. Suitable equations relating these variables have been derived so that the corrections may be calculated for any given set of conditions.

J. V. Scudi and *H. D. Ratish*, Littauer Pneumonia Research Fund, New York University and the Medical Service, Harlem Hospital, Department of Hospitals, New York, N. Y.: "Identification of Sulfanilyl-2-Aminopyridine".

The following micromethods for the identification of sulfanilyl-2-aminopyridine were devised for certain *in vivo* studies.

Diazotization procedures [*E. K. Marshall* Jr., J. Biol. Chemistry **122**, 263 (1938); *J. V. Scudi*, ibid., **122**, 539; Anal. Ed. **10**, 420 (1938)] may be used for quantitative estimation of the drug in solution. Oxidizing agents such as bleaching powder, potassium persulfate, or *Dakin*'s solutions give characteristics but less sensitive color reactions. The cinnamaldehyde-nitric acid compound [*J. Dumas* and *E. Peligot*, Ann. Chim. **14**, 65 (1835); *G. Reddelien*, J. prakt. Chem. [2], **91**, 238 (1915)] gives a fairly sensitive color test. Hydrochloric or sulfuric acid may be used in place of nitric acid. This suggests that these acids may give similar colorless addition compounds with cinnamal.

Among the inorganic precipitants, silver nitrate, mercuric acetate, *Nessler*'s reagent, phosphotungstic and phosphomolybdic acids may be used to detect small amounts of the drug. Using one drop of a 10 mg. per cent solution of the drug and one drop of 10% phosphotungstic acid, a distinct turbidity may be observed, indicating 2 to 4 gamma of the drug. Crystals of the silver and mercury salt may be prepared on a microscope slide.

Analogous to the preparation of acetyl sulfanilamide [*J. V. Scudi*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1480 (1937)] 100 to 200 micrograms of the drug may be converted to the monoacetyl derivative [*J. V. Scudi*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 346 (1938)] with cold acetic anhydride or to the diacetyl derivative [*H. D. Ratish, J. G. M. Bullowa, J. B. Ames* and *J. V. Scudi*, J. Biol. Chemistry, in press] with hot acetic anhydride. The drug forms a mono-hydrochloride and this may be converted to the picrate on a microscope slide. These derivatives form parallelogram-shaped plates with an acute angle of about 60°. They can be identified by melting points.

Wm. Seaman, Calco Chemical Company, Inc., Bound Brook, N. J.: "A Microscopic Method for the Estimation of Anthraquinone-1,8-Disulfonic Acid in the Presence of Certain Other Anthraquinone Sulfonic Acids and Sulfuric Acid."

A method has been devised for the estimation of anthraquinone-1,8-disulfonic acid in admixture with sulfuric acid and anthraquinone-1,5-disulfonic acid which involves precipitating the barium salts of the three acids and counting the crystals of the barium salt of the 1,8-acid under the microscope between crossed Nicol prisms. The method was investigated for mixtures containing 20% sulfuric acid, 0 to 20% 1,8-acid, and 60 to 80% 1,5-acid. The probable error of a single value is $\pm$ 0,5% of 1,8-acid (absolute). The method involves no constant error.

Anthraquinone-2,6-disulfonic acid interferes and is estimated together with the 1,8-acid. It is suggested that the method could be developed for

mixtures containing 2,6-acid in the presence or absence of 1,8-acid. Anthraquinone-2,7-disulfonic acid and anthraquinone-2-sulfonic acid may cause low values for the 1,8-acid. It is also suggested that it might be possible to develop a method for the estimation of anthraquinone-1-sulfonic acid in the presence of anthraquinone-2-sulfonic acid which could be based upon the principle described.

M. L. Willard and *C. Maresh*, Pennsylvania State College, State College, Pa.: „Optical Constants of Benzamide, Its Homologs, and Some Aliphatic Amides."

For the purpose of identification and possible correlation with composition, the optical constants of benzamide, some of its homologs, and a few related aliphatic amides were studied by means of the polarizing microscope.

The amides were mostly prepared from the corresponding nitriles by hydrogen peroxide hydrolysis, and the nitriles were prepared from the amines by the *Sandmeyer* reaction. Where the amines were not available they were prepared by nitrating and reducing the proper hydrocarbon.

The amides were studied using the technique of *W. M. D. Bryant*. Acute optic axial angles and the smaller obtuse axial angles were measured in the usual way using an oil immersion system of high numerical aperture. A mercury arc with Corning glass filters was used as a source of monochromatic light in the studies.

The following amides were studied:

Benzamide	*p*-Normal butyl benzamide,
o-Toluamide,	*p*-Isobutyl benzamide,
m-Toluamide,	*p*-sec.-Butyl benzamide,
p-Toluamide,	Phthalamide,
1,3-Dimethyl benzamide-2,	Acetamide,
1,3-Dimethyl benzamide-4,	Propionamide,
1,4-Dimethyl benzamide-2,	*n*-Butyramide,
o-Ethyl benzamide,	*n*-Valeramide,
p-Ethyl benzamide	Tertiary butyl acetamide,
p-Propyl benzamide,	Neopentyl acetamide.

The only corresponding crystalline nitrile found in the synthesis of these compounds was 2-cyano 1,3-dimethyl benzene. This substance was likewise studied optically.

The following amides have either not been reported or were reported incorrectly in the literature:

p-Ethyl benzamide,
p-Propyl benzamide,
p-Normal butyl benzamide,
p-Isobutyl benzamide,
p-sec.-Butyl benzamide.

The composition of the above compounds was confirmed by nitrogen determinations and from their synthesis.

While no simple relationship is shown between the composition and the optic axial angles, such data can be used to distinguish between isomeric amides. It is found that in the case of the *p*-aromatic amides (and even the *o* and *m* isomers where investigated) the one with the odd number of carbon atoms in the aliphatic chain attached to the benzene ring has an acute

optic axial angle lower than the homologs containing the even number of carbon atoms which immediately procede or follow it. The aliphatic amides as expected have lower birefringence than the aromatic amides. While most of the aromatic amides are negative in optical character, aliphatic amides are mostly positive.

H. A. Frediani and *L. Gamble*, Louisiana State University, La.: "Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. I. The Microscopical Detection of Potassium."

The sensitivity of the following reagents for the microscopic detection of potassium has been determined: 2,4-dinitrophenol, perchloric acid, picric acid, phosphotungstic acid, nitrobarbituric acid, silicotungstic acid, sodium-5-nitro-6-chloro-*m*-toluene sulfonate, sodium-lead-cobaltous hexanitrite, sodium-lead-nickelous hexanitrite, tartaric acid, 2,4,6-trinitro-*m*-cresol, 2,4,6-trinitroresorcinol, *Wikul*'s reagent, and zirconium sulfate. The effect of these reagents upon the following cations has also been noted: aluminum, ammonium, antimonous, arsenic, arsenious, barium, bismuth, cadmium, calcium, cesium, cobaltous, chromic, cupric, ferric, lead, lithium, magnesium, manganous, mercurous, mercuric, nickelous, rubidium, silver, sodium, strontium, stannous, stannic, thallous and zinc. Alizarin (red) S, ammonium molybdate, 2,6-dinitrophenol, *p*-nitrophenol, and sodium tungstate were found to be unsuitable for microscopic detection of potassium. Their effect on the above cations has also been noted.

L. K. Yanowski and *W. A. Hynes*, Fordham University, New York, N. Y.: "Comparison of Reaction Products Formed Microscopically by a Few Complex Cobaltammines with Various Anions."

A report has been made on the utilization of the following complex salts as reagents for the microscopic detection of anions.

1. Luteocobaltammine chloride, hexamminocobaltic chloride, $Co(NH_3)_6Cl_3$.
2. Purpureocobaltammine chloride, chloropentamminocobaltic chloride, $Co(NH_3)_5ClCl_2$.
3. Xanthocobaltammine chloride, nitritopentamminocobaltic chloride, $Co(NH_3)_5(NO_2)Cl_2$.
4. Isoxanthocobaltammine chloride, nitrosopentamminocobaltic chloride, $Co(NH_3)_5(ONO)Cl_2$.
5. Roseocobaltammine chloride, aquopentamminocobaltic chloride, $Co(NH_3)_5(H_2O)Cl_3$.
6. Carbonatocobaltammine nitrate, 1,2-carbonatotetramminocobaltic nitrate, $Co(NH_3)_4(CO_3)NO_3$.
7. 1,2-Chloroaquotetramminocobaltic chloride, $Co(NH_3)_4(H_2O)(Cl)Cl_2$.
8. Flavocobaltammine nitrate, 1,2-dinitrotetramminocobaltic nitrate, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2NO_3$.
9. Croceocobaltammine chloride, 1,6-dinitrotetramminocobaltic chloride, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2Cl$.

Approximately 80 test substances were tried against each reagent. These test substances were used in the form of solutions containing approximately 1% of anion. The reagents, except the roseo chloride, were also employed as solutions. These latter solutions were made approximately 0,1 molar, or, if the solubility of the salt would not permit, as saturated solutions. The roseo chloride was used as a solid according to the *Chamot-Mason* technique.

With each reagent certain definitely characteristic crystalline aggregates were found to be formed microscopically within ten minutes, the time set as outside limit. The reaction products which are specific are relatively few, although, in the opinion of the authors, the series of complex cationic salts would seem to offer definite possibilities for use in the microscopic detection of anions.

A. A. Benedetti-Pichler and *J. R. Rachele*, Washington Square College, New York University, New York, N. Y.: "Manipulative Limits of Chemical Confirmatory Tests."

This work was undertaken with the intention of establishing the limits of identification of the customary chemical confirmatory tests, performed with the aid of a modern micromanipulator, which permits operations with drops of a volume of the order of 10^{-8} to 10^{-9} cu. mm. It was soon recognized that there were several problems to be solved before the actual task could be properly carried out. Drops of a volume of the indicated order, which are no longer visible with the unaided eye, are subject to phenomena which are not observed on larger drops. They evaporate very rapidly in an atmosphere which is saturated with water vapor. The form of such drops varies essentially depending upon the surfaces or media with which they are in contact. The extremely curved surfaces of the small drops present a barrier to the observation of their interior, because of the resulting refractive behavior.

The various hindrances have been overcome by the use of special technique which, in addition, permit the estimation of the volumes of the test drops. It is obvious that the measurement of volumes is required for the determination of limits of identification. With the use of special methods of illumination, it has been possible to identify 10^{-12} g. of ferric ion by the formation of Prussian blue and 10^{-13} g. of barium by precipitation as barium sulfate from acid solution.

A. O. Gettler and *J. Fine*, Washington Square College, New York University, New York, N. Y: "A Distillation Capillary."

Directions for the construction of a distillation capillary for use in microdistillations is described. By means of this apparatus, mixtures of low boiling liquids, in quantities as small as 0,02 to 0,1 ml. can be fractionally distilled. Starting with 0,06 ml. of liquid five to six separate fractions can be obtained. The technique of the fractional distillation is described in detail. Experimental results are given in which ethyl ether was fractionally distilled from acetone, methyl formate from methyl alcohol, ethyl ether from acetaldehyde, and normal propyl chloride from isopropyl chloride, in a form pure enough to be identified by micro boiling point determination, and micro molecular weight determination.

R. H. Nagel and *J. B. Niederl*, Washington Square College, New York University, New York, N. Y. (In collaboration with *A. A. Benedetti-Pichler*, *V. Niederl* and *H. S. Baum*): "Quantitative Organic Microanalysis without a Microbalance."

Successful employment of typical microprocedures without the use of a microbalance was reported in 1917 by *L. E. Wise* in the case of the micro C-H determination, in 1930 by *J. B. Niederl* and co-workers, and in 1931 by *Wm. J. Saschek* in the case of the micro Dumas, in 1936 by *R. B. Schmitt* in case of the micro vaporimetric molecular weight determination, and in 1938 by *J. B. Niederl* and co-workers, for microtitrations. Theoretical postul-

ations governing the substitution of an ordinary analytical balance for a microbalance in quantitative microanalytical procedures were given by *A. A. Benedetti-Pichler* at the Milwaukee meeting of the American Chemical Society in the fall of 1938. This led to a systematic investigation as to the substitution of an ordinary analytical balance for a microbalance in the standard microprocedures of elementary organic analysis as given in the laboratory manual "Micromethods of quantitative organic elementary analysis" by *J. B. Niederl* and *V. Niederl*.

In the past term, in the course of teaching these methods, an ordinary analytical balance, which showed a precision of 25 micrograms for one division on the pointer scale, was used by one of the students taking the course simultaneously with 11 others, the latter using standard microbalances. It was found that by merely increasing the weight of the sample threefold, substitution of this balance for a standard microbalance was possible in all cases. No change in any of the microapparatus was necessary at all. The micro Dumas and the micro carbon and hydrogen determination merely required a longer time for the combustion of the larger sample. Thus it became evident that the micromethods as given in the laboratory manual cited above permit a considerable range in the weight of the sample employed, namely from about 1 mg. as the minimum to about 20 mg. as the maximum. The possibility of substitution of an ordinary analytical balance of proper sensitivity and precision for a standard microbalance is of particular value in teaching. In any college, the balances on hand might be examined as to their sensitivity and precision and those fulfilling the requirements may be set aside for use in quantitative organic microanalysis. It will thus be possible to teach the methods to a larger student body.

R. B. Schmitt, Loyola College, Baltimore, Md.: "The Microdetermination of Active Hydrogen by the *Soltys* Method."

There is need of a micromethod for the determination of active hydrogen in organic molecules. Few laboratories are equipped with apparatus for this determination. This *Soltys* method solves the problem in an efficient way.

The following radicals can be determined. OH, COOH, NH_2, NH_3, and H_2O. This determination is performed in an atmosphere of nitrogen. The preparation of special reagents and the method of procedure are described. Single determinations can be performed in one hour.

H. K. Alber, Microchemical Laboratory of the Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia, Pa.: "The Care of the Microchemical Balance." (Motion Picture.)

The microchemical balance is a precision instrument and it should be handled accordingly. Usually the initial treatment during unpacking or setting up influences its accuracy, precision, usefulness, and long service. Many common errors and difficulties arising from this source may be prevented by observing the correct techniques of manipulation. Some of the operations shown in this motion picture were demonstrated by *Kuhlmann* himself during the summer of 1938.

The following demonstrations on two models of *Kuhlmann*'s microchemical balance are included in the motion picture: unpacking, setting up the balance, vibration-free supports of various designs, cleaning of all movable parts and of the central post of the balance, and techniques for cleaning. Comparisons are made with other types of microchemical balance.

Instruments for the rapid weighing of milligram and centigram samples are frequently needed for semiquantitative estimations or preliminary investigations, the results of which must be obtained quickly. The *Nernst-Donau* balance, *Hartmann* and *Braun* torsion balance, and *Salvioni-Emich* spring balance in an improved form, are briefly reviewed and their use is shown.

This motion picture should be of interest to microanalysts and instructors.

S. Natelson, S. S. Brodie, and *E. B. Conner,* Brooklyn Jewish Hospital, Jewish Memorial Hospital and Polytechnic Institute, Brooklyn, N. Y.: "Demonstration of an Improved Type of Micro Carbon and Hydrogen Apparatus."

The construction and operation of an improved type of carbon and hydrogen apparatus are demonstrated. A measured amount of oxygen is delivered to a preheater by means of a new type of gasometer which consists of a glass chamber, fitted with stopcocks and a mercury gauge. The gas is purified by removal of carbon dioxide and water and delivered to a combustion tube. The combustion tube is heated by a single coil with differential heating units, to keep the lead peroxide approximately at 200° C. The apparatus does not take up more space than the length of the combustion tube itself. This is accomplished by leading the train back and forth. The whole apparatus may be mounted an a single ring stand. The apparatus may be moved and stored, without being dismantled.

The construction of a convenient type of aspirator is demonstrated. A mercury leveling bulb and a two-way stopcock for aspirating into a measured chamber and expelling the aspirated gas, is used. The apparatus may be used for the determination of sulfur, phosphorus, and halogen. The burnt gases are absorbed in alkali bicarbonate. The determinations are carried out on aliquots. A tube filling of platinized or palladinized asbestos is used. The sulfate is determined gravimetrically, the phosphorus colorimetrically, and the halogen titrimetrically.

J. Rodden, National Bureau of Standards, Washington, D. C.: "The Handling of Hygroscopic Substances in the Microchemical Determination of Carbon and Hydrogen."

A modified *Pregl* microdesiccator and a new type of weighing bottle are described for use in the analysis of hygroscopic substances. In this apparatus the sample can be dried, weighed, and introduced into a carbon and hydrogen combustion tube without coming in contact with moisture at any stage of the operation.

H. W. Kurtz, J. H. Fry, E. F. Williams, and *Mary L. Willard,* Pennsylvania State College, State College, Pa.: "A Study of the Optical of Some Monoesters of 3- and 4-Nitrophthalic Acid."

This investigation was undertaken for three general purposes. The first purpose was to study the variations of optical properties with varying carbon content of homologous series of organic compounds. The second was to examine the optical properties of the alkyl derivatives of these two acids with the purpose of furthering their use in qualitative organic analysis, particularly in the identification of alcohols. The third purpose was to add the accummulation of optical properties of organic compounds.

The 3-nitrophthalic acid was prepared from commercial phthalic acid by nitration; the anhydride by the use of acetic anhydride. The 4-nitrophthalic anhydride was prepared from phthalimide. The esters were obtained by usual esterification processes. Careful purification was necessary in all cases. A recent model Spencer research microscope was used.

It is difficult to draw more than generalizations from one homologous series. It might be indicated that (1) all compounds belong to the monoclinic system, as might be expected; (2) that birefringence are generally over 0,1; (3) that the average of three indices change little, possibly decreasing as does the birefringence on increasing carbon content; (4) that the 2V increases with increasing carbon content.

It would be possible to use these optical properties in qualitative organic analysis of alcohols due to variation in optical properties.

F. F. Morehead, Viscose Corporation of Virginia: "Determination of Carbondisulfide in Air by Means of Copper in 2-Methoxyethanol."

Since there is an increasing appreciation of the hazards to health involved in the continued exposure to small concentrations of carbon disulfide in works atmospheres, it was desired to develop a micromethod for the determination of carbon disulfide in air. The problem of carbon disulfide contamination of air is an important one in the viscose rayon industry not only from the standpoint of the workers' health, but also that of the efficiency of ventilating systems, detection of leaks in equipment, etc.

The generally accepted xanthate method requires the aspiration of relatively large volumes of air, i. e., 2 or more cubic feet, for the determination of small quantities of carbon disulfide. The substitution of 2-methoxyethanol for the absolute alcohol in the micromethod of *Tishler* [Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **4**, 146 (1932)] which employs the reaction of copper and diethyl dithiocarbamate, was found by the author to render this method suitable for the determination of carbon disulfide in air. As developed, the method is much more convenient than the xanthate method, requiring only 100 to 1000 ml. of air for a sample.

Very good agreement with *Beer*'s law is shown. The results compare favorably with the xanthate method when used on air.

Symposium on the Application of Micro- and Semimicromethods to Industry

Joint Symposium with the Division of Industrial and Engineering Chemistry

G. E. F. Lundell, Chairman

G. E. F. Lundell, Chemistry Division, National Bureau of Standards: "Microchemistry as an Analytical Tool."

Great strides have been made in microchemistry since the turn of the century. As a consequence, both chemical microscopy and microanalysis have emerged as indispensable analytical tools.

In the organic field, micromethods have almost entirely supplanted the slower macromethods. In the inorganic field, microchemistry finds very important applications, but here it serves more often as a special than as a routine tool.

One great advantage possessed by micromethods is the small test sample that is required. This is of prime importance when the available sample is

small, or the material is precious, or it is desirable to avoid significant mutilation of the sample. Other advantages that may accrue depend on circumstances, which must be considered in any new application that may be contemplated.

The small size of the test sample, which is no drawback in microanalyses of pure compounds, may constitute a serious weakness in examinations of industrial materials. Here the taking of a representative test sample may be impossible, or entail so much work that it would cancel any advantages otherwise inherent in the microanalysis itself.

Many useful applications of micromethods in industry have been developed and described. Numerous further applications suggest themselves, as for example in the determination of "trace" elements in metals or alloys.

R. P. Allen, The B. F. Goodrich Company, Akron, Ohio: "Microscopy."

A discussion of the role played by microscopy in the rubber industry is presented, special emphasis being placed on the examination of raw materials, the determination of particle size and shape of rubber pigments and their evaluation for use in rubber compounding, and applications to various factory problems.

Procedures for the measurement of particle size are described in detail and the significance of different "average diameters" is discussed. In the control of factory processing the microscope provides the best means of determining the degree of dispersion of pigments in rubber.

Numerous examples are given to illustrate the manner in which microscopic examination has revealed clews essential to the solution of industrial problems. It is shown that microscopy is not only a time-saving procedure but is frequently the only method that can furnish necessary information for utilization in solving problems in rubber technology.

T. G. Rochow, American Cyanamid Company, Stamford, Conn.: "Microscopy in the Resin Industry."

The microscopical investigation of resins and plastics is an extensive field because:

1. There are many classes of resins.
2. A single resin may occur in a number of fluid, plastic, and elastic forms.
3. A variety of other materials may be incorporated as separate and important physical phases.

For reasons of necessity or convenience, microscopical or other "micro" methods are used to determine various physical properties, such as refractive index; hardness; specific gravity; temperatures of melting, softening, sublimation, or decomposition; and solubility in determinative solvents. A list of common resins is given, together with their ranges of refractive index, hardness, and specific gravity.

Certain chemical properties might be determined on the original resin or its decomposition products. Microchemical tests usually serve to identify the constituent inorganic pigments.

Photomicrographs are included to show the significance of granular sizes and shapes of some commercial molding resin. Other photomicrographs show variations in the character of molded surfaces which may be traced to variations in the distribution of reactants, pigments, or fillers.

There are photomicrographs to illustrate the particle-size, shapes, and modes of distribution of some vegetable fillers, such as wood flour, paper

pulp, cork, hemp "hurds", and corn stalks. Illustrations are also included to show the microscopical characteristics in molded resins of such mineral fillers as pumice and talc.

G. L. Royer, The Calco Chemical Company, Inc., Bound Brook, N. J.: "Microchemistry in the Dyestuff Industry."

The manufacture of dyestuffs in the United States, since the war, has developed into one of the foremost industries in the organic chemical field. Before the war, the dyeing industry in America depended largely upon foreign manufacturers for the source of their dyestuffs. In the growth of the dye industry in the United Staates, it was necessary to develop methods for the manufacture of the known dyestuffs and to prepare new products. This synthetic research, which is still going on, requires a knowledge of the structure and purity of the products obtained and, therefore, analytical methods are essential. From the analytical results, the research work can be guided to develop processes which give products of known quality with efficient yield.

Micromethods are rapidly replacing many of the macroprocedures. One of the chief reasons is the saving of time, which in research means the saving of money and this available time can then be used for developing new products. The detection of small amounts of both organic and inorganic impurities in organic products can best be carried out by microtechniques which are designed for the effective handling of small quantities. It was thought that the best way to show the use of microchemistry in this industry would be with a Kodachrome motion picture showing the micro laboratories, their equipment, and a few examples of the techniques used.

L. T. Hallett, Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y.: "Microchemistry in the Synthetic Organic Chemicals Industry."

There are many problems which can only be solved by the application of micromethods. Equally important, however, are the micromethods which are superseding the macroprocedures because of increased efficiency. In some industrial laboratories the elementary analysis of organic compounds is done by micromethods. They are gradually displacing macroprocedures because of the saving in time, materials, and space. Organic research laboratories are able to cut down on the quantity of starting materials and this can amount to a considerable saving when to obtain them a special synthesis is necessary.

Sometimes an amount of reaction product, too small to analyze by a macroprocedure is obtained in organic research and in such cases by employing micromethods a carbon, hydrogen, and nitrogen can be obtained with as small a sample as 10 mg. The expense of repeating a synthesis is thus eliminated.

In order to illustrate the above points the special apparatus developed at the Eastman Kodak Research Laboratories for the rapid elementary analysis of organic compounds will be described and the following determinations outlined: carbon, hydrogen, nitrogen, halogen, sulfur, molecular weight.

B. L. Clarke, and *H. W. Hermance*, Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y.: "Microchemistry in Communication Research."

About ten years ago *A. Glazunow* and *H. Fritz* independently worked out a new analytical technique called the electrographic method. About twenty papers have since been published in this method, but since most of them were in the Czech or Slavic languages the method has not become generally familiar

to American chemists. The electrographic method permits the analysis of the surface of a conducting specimen, in such a way that the pattern of the surface, in terms of its several constituents, is preserved, while at the same time only a negligible quantity of material is removed. An electrolysis cell is set up in which the specimen is the anode and an inert metal like aluminum the cathode. The electrolyte contains an ionizable salt like sodium nitrate for conductance, and may also contain a reagent capable of forming colored products with the metallic ions electrolyzed from the specimen surface. (Alternatively, the paper may be immersed in the color-developing reagent after completion of the electrolysis.) A square of absorbent paper is saturated with the electrolyte, and inserted between the anode and cathode. Current is passed for a few seconds, after which the paper is removed. The paper then contains a "chemical map" of the surface as metallic salts which are held with little lateral diffusion by the cellulose fibers. The paper may then be tested for individual metals or groups of metals by immersion in or spotting with suitable reagents; sodium sulfide is useful here.

This method has been rather widely used at the Bell Telephone Laboratories for several years. The history and theory of the method will be described, with slides, following which several specific examples of its application will be cited.

W. J. Doran, Eli Lilly & Company, Indianapolis, Ind.: "Microchemistry in the Pharmaceutical Industry."

Micro- and semi-microchemical methods of analysis have greatly aided the progress of pharmaceutical and medicinal chemistry. Their use has helped in the identification of several naturally occurring therapeutic substances, and are a present help in the research and control laboratories of many drug manufacturers.

In the organic chemical research laboratory the analytical methods of *Pregl* for the elements C, H, N, S, and the halogens are of fundamental importance. Time required for the synthesis of new products and valuable materials is often saved.

The biological research laboratory of the typical drug manufacturer uses a wide variety of methods of analysis for small amounts of materials. Colorimetric methods are used for the determination of such substances as sulfanilamide, bismuth, and blood sugar, while electrometric titrations, identification by means of fluorescence, and chromatographic analysis are also used.

Many of the drug products of the parmaceutical manufacturer are described in either the U. S. Pharmacopoeia, the National Formulary, or New and Nonofficial Remedies, and are assayed by the methods outlined in these three. The drug assay methods in these publications are reviewed and the semimicro and microchemical methods contained therein outlined.

Buchbesprechungen.[1]

Fritz Bayer: **Gasanalyse.** Neuere Methoden der Arbeitspraxis unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkungen der Gase. (39. Band der Sammlung „Die chemische Analyse".) Mit 41 Abb. IX und 174 S. Stuttgart: F. Enke. 1938. RM 15,—; geb. RM 16,50.

Dieses Buch stellt zweifellos eine wirkliche Bereicherung des analytischen Schrifttums dieses Gebietes dar, auf dem eine Übersicht der neueren Methoden mit kritischer Auswahl, wie sie das Buch bringt, großes Interesse erwarten darf. Es hält, was der Titel verspricht. Zu begrüßen ist auch die Feststellung des Verfassers, daß die Unterschiede zwischen der exakten und der technischen Gasanalyse in seinem Werk nicht mehr berücksichtigt werden, weil sie immer mehr verschwinden.

Nach einer eingehenden und durch gute Abbildungen unterstützten Beschreibung verschiedener in Gebrauch stehender Apparaturen für die Gasanalyse werden Bestimmungsverfahren für folgende Gase (auch in verschiedenen Gasgemischen) besprochen: Kohlendioxyd, Sauerstoff, einige Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Schwefel, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Ozon, Stickstoff, Stickoxyd, Blausäure, Chlor, Brom, Jod, Phosphorwasserstoff, Ammoniak (Nachweis in der Luft), Quecksilberdämpfe (Bestimmung in der Luft), brennbare Gase in Luft oder Rauchgasen, Sauerstoff und Stickstoff in Metallen, Wasserdampf in Gasen, Helium. Sehr erfreulich ist das sodann folgende Kapitel über Mikro-Gasanalyse. Ebenso ist anzuerkennen, daß den Schluß des Werkes Abschnitte über die physiologischen Wirkungen der Gase, den Gasschutz, die chemischen Kampfstoffe und deren Nachweis- bzw. Bestimmungsmethoden bilden. In einem neuzeitlichen Buch über Gasanalyse haben diese Sondergebiete zweifellos vollen Anspruch auf Behandlung.

Das Buch zeichnet sich außer dem schon erwähnten sehr klaren Abbildungsmaterial vor allem durch die inhaltlich gute und übersichtliche Darstellungsweise aus.

F. Hecht-Wien.

Hans Meyer: **Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.** (Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, Bd. I.) 6., umgearbeitete und verm. Aufl. Mit 207 Abb. im Text. XX und 886 S. Wien: Julius Springer. 1938. RM 57,—, geb. RM 59,70.

Dieses für den organischen Chemiker schon längst fast unentbehrliche Buch ist nun in sechster Auflage erschienen.

[1] Da die Zeitschrift „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta" vornehmlich zur Veröffentlichung von Originalarbeiten bestimmt und auch für diese eine knappe Darstellung erforderlich ist, um eine möglichst schnelle Publikation zu gewährleisten, können nur solche Bücher besprochen werden, deren Inhalt für die Mikrochemie von Interesse ist.

Der Verfasser war bestrebt, den Umfang des Buches nicht übermäßig zu vergrößern. Dies ist ihm auch gelungen, einerseits dadurch, daß die notwendig gewordenen Ergänzungen in möglichst knapper Form gebracht wurden, anderseits dadurch, daß einige Absätze in den dritten Band des „Lehrbuches der organischen Methodik" übertragen werden konnten und daß manche veraltete Methoden weggelassen wurden.

Von den neuen Methoden wurden die chromatographische Adsorptionsanalyse, die weitere Ausgestaltung der Halbmikro- und Mikromethoden, die Verfahren zur Mikroschmelzpunktbestimmung nach *Kofler* und nach *Fuchs*, die Bestimmung von —C · CH_3-Gruppen und Isopropylidengruppen sowie die Untersuchungen über Deuteriumverbindungen eingehend behandelt. Auch die Anwendung von Bleinatrium, Perjodsäure, Bleitetraacetat ist neu aufgenommen.

Trotz der eingehenden Berücksichtigung der oben erwähnten und noch anderer neuer Methoden wurde der Umfang des Buches nur um 150 Textseiten vergrößert.

Bewunderswert ist die Fülle des unmittelbar aus der Originalliteratur gesammelten Tatsachenmaterials und die übersichtliche Anordnung desselben. Es ist leicht vorauszusagen, daß dieses in seiner Art einzig dastehende Werk (auch in seiner neuen Auflage) jedem Chemiker, welcher auf organischem Gebiete arbeitet, auch weiterhin unentbehrlich sein wird.

A. Franke-Wien.

Vorratspflege und Lebensmittelforschung. Zeitschrift; herausgegeben von der Reichsarbeitsgemeinschaft „Landwirtschaftliche Gewerbeforschung" im Forschungsdienst und vom Verein Deutscher Lebensmittelchemiker. Band 2, Heft 4 (April 1939). Neudamm-Berlin: J. Neumann. 1939. Preis RM 24,— im Jahr (Einzelheft RM 2,50).

Die Zeitschrift bringt außer analytischen Methoden auch technisch anwendbare Verfahren, die sich mit der Erhaltung und Verbesserung der Lebensmittel und Gewinnung neuer Nebenprodukte befassen. Es wird dadurch einem bisher vorhandenen fühlbaren Mangel abgeholfen.

Heft 4 des Bandes 2 der Zeitschrift enthält unter anderem folgende Arbeiten: 1. Ein methodischer Beitrag zur Ranziditätsbestimmung in nahrungsgebundenen Fetten von *H. A. Schweigart* und *R. Heuke*, Berlin.

Die Verfasser gehen auf die verschiedenen Ursachen der Fettverderbnis ein und schlagen Verbesserungen der zu ihrer Bestimmung bestehenden Verfahren vor. Bei der Extraktion zur Bestimmung der Peroxydigkeit von Fetten hat sich Äther wegen seines stets vorhandenen Peroxydgehaltes als unbrauchbar erwiesen. Hingegen wird die Verwendung der bei 45° übergehenden Fraktion Petroläther empfohlen. Höhere Temperatur erhöht die Peroxydigkeit, gebundenes Eiweiß adsorbiert oder zerstört Peroxyde. Als Maß dient der Verbrauch von $^1/_{20}$ n-Thiosulfatlösung für 1 g Fett. Ketonranzigkeit ist bis zu 2 γ Methylnonylketon nachweisbar. Wegen der großen Empfindlichkeit der Salicylaldehydreaktion sind stets Blindversuche anzustellen. Fette gelagerter, gebleichter und ungebleichter Mehle enthalten stets Ketone.

Aldehydreaktionen sind nach den Verfassern unsicher.

2. Beitrag zum chemischen Nachweis der Verderbnis von Speisefetten von *H. Beier*, Magdeburg.

Angegeben wird eine Methode zur Erfassung der flüchtigen und oxydierbaren Stoffe eines Fettes. Als Maß hierfür dient die Menge des unter den angegebenen Versuchsbedingungen reduzierten Kaliumbichromats, ausgedrückt

in Kubikzentimeter $^1/_{50}$ n-Lösung für 5 g Fett. Diese Zahl wird als Reduktionsvermögen (R. V.) bezeichnet.

Das Fett wirkt in einem geschlossenen Gefäß auf Chromschwefelsäure von bestimmtem Gehalt ein. Das durch Zusatz von Kaliumjodid ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat bestimmt.

Frische zur Einlagerung geeignete Markenbutter zeigte ein R. V. von 0,6 bis 1,5 ccm. Bei zunehmender Verderbnis steigt das R. V. an und kann im Verein mit der Peroxydigkeit zur Beurteilung des Verderbnisgrades dienen. Als Ursachen der Reduktion werden höher- und niedrigermolekulare Aldehyde und Ketone und niedermolekulare Fettsäuren angegeben.

Die Bestimmung des R. V. bei anderen Lebensmitteln wird zu ihrer Beurteilung vorgeschlagen.

3. Bestimmung von Arsen und Blei in Traubenwein und Süßmosten nach verschiedenen Methoden, von *M. Fischler* und *H. Kretzdorn*, Augustenburg.

Die Verfasser haben zur Arsenbestimmung die Methode von *v. d. Heide-Henning*, auch in der Abänderung von *Burkard-Wullhorst* (Arsenwerte 0,05 bis 0,5 mg), von *Gangl-Sánchez* (5 bis 100 γ), von *Berg-Schmechel* (5 bis 200 γ), *Lockemann* (0,5 bis 10 γ) und die amtliche amerikanische Methode (5 bis 25 γ) angewendet. Dabei ergaben alle mit Ausnahme des Verfahrens von *Berg-Schmechel* sichere Resultate. Letztere kann nur zur schnellen Orientierung dienen. Die Bleibestimmung auf colorimetrischem Weg mit Dithizon wird empfohlen.

4. Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Blei und Zink mit Dithizon, mit besonderer Hinsicht auf ihre Bestimmung in biochemischen Materialien. III. Das Vorkommen von Kupfer, Blei und Zink in pflanzlichen Produkten und Lebensmitteln, von *J. Schwaibold* und *G. Nagel*, München.

Nachdem in der I. und II. Mitteilung das Verfahren zur Bestimmung von Cu, Pb und Zn in einer Probe mit Dithizon und ein Verfahren zur notwendigen Zerstörung der organischen Substanz angegeben worden sind, enthält die vorliegende III. Mitteilung Untersuchungsergebnisse über verschiedene Lebensmittel und pflanzliche Materialien. Hierbei wurden in fast allen Proben natürliche Vorkommen von Kupfer und Zink gefunden, Blei im allgemeinen nur in Konserven aus beschädigten oder unlackierten Dosen.

Nach dem Gesagten steht es außer Zweifel, daß die genannte junge Zeitschrift das Interesse der Mikroanalytiker beanspruchen darf.

G. Marchart-Wien.

Karl Weber: **Inhibitorwirkungen.** Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen. (40. Band der Sammlung „Die chemische Analyse".) Mit 32 Abb. und 24 Tab. XII und 191 S. Stuttgart: F. Enke. 1938. RM 16,60; geb. RM 18,20.

In dem vorliegenden Buche wird der Versuch unternommen, verschiedene in neuerer Zeit genauer untersuchte Erscheinungen physiko-chemischer Natur unter dem einheitlichen Gesichtspunkt negativ-katalytischer Wirkungen zusammenzufassen, und zwar im wesentlichen Erscheinungen der Fluorescenzlöschung, der Hemmung photochemischer Autoxydations- und thermischer Reaktionen. Wie der Verfasser in der Einleitung bemerkt, erfolgte die Erforschung dieser Gebiete zunächst gesondert, bis sich enge Beziehungen zwischen den verschiedenen Arten der genannten Reaktionshemmungen erkennen ließen. Man hat z. B. im einzelnen festgestellt, daß bei allen Gruppen dieser Hemmungserscheinungen gewöhnlich dieselben Fremdstoffe die wirksamen sind, ja daß diese Wirkung oft auch in quantitativer Hinsicht gleich ist

und gleichen Gesetzmäßigkeiten gehorcht, gleichgültig welche Reaktionen bzw. welche fluorescierende Substanz zu ihrer Erforschung herangezogen werden. Alle diese Erscheinungen werden unter dem Gesichtspunkt homogener negativer Katalyse in Lösungen betrachtet, die als „Inhibitorwirkung" bezeichnet wird; dabei wurde auch dem Abbruch von Kettenreaktionen spezielle Beachtung geschenkt. Der Autor ist sich dessen bewußt, daß diese gewollt einheitliche Einstellung zu allen besprochenen Erscheinungen manchmal zwingt, Ansichten zu vertreten, die sich mit den bisher üblichen nicht ganz decken, oder bisher nicht allgemein anerkannte Theorien mehr in den Vordergrund zu rücken. Bei einem noch vollkommen in Fluß befindlichen Arbeitsgebiet kann dies gewiß nur als Vorteil gewertet werden, da sich daraus Anregung für neue Experimentalforschung erhoffen läßt. Der Weiterbearbeitung aller besprochenen Gebiete wird auch der umfangreiche Literaturnachweis zu Hilfe kommen. Das große Interesse, mit dem der Versuch einer einheitlichen Betrachtung aller erwähnten Erscheinungen rechnen darf, wird vielleicht am besten dadurch vor Augen geführt, wenn wir aus der reichen Fülle der behandelten Einzelstoffgebiete hervorheben, daß sich darunter Kapitel finden über Ausbleichen von Küpenfarbstoffen, photochemisches Ausbleichen des Chlorophylls, Photolyse des Wasserstoffperoxyds, Hemmung von Photopolymerisationsprozessen, Photoreduktion des Eisen(III)-chlorids, Photolyse der Oxalsäure, Zersetzung des Chlorwassers, photographische Desensibilisierung, Hemmungen der Autoxydation von Natriumsulfitlösungen, von Aldehyden, des Cysteins und der Ascorbinsäure, von Fetten und Ölen, der Alterung des Kautschuks, ferner Inhibitorwirkungen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, bei der Verküpung und der Elektrolyse. Die Aufzählung einiger herausgegriffener Kapitel soll nicht nur das vielseitige praktische Interesse der behandelten Themen unterstreichen, sondern vielmehr zeigen, daß dem Versuch einer einheitlichen Betrachtung all dieser, zum Teil in der Praxis schon wohlbekannten Teilerscheinungen, ein großzügiger Gedanke zugrunde liegt. Abgesehen davon, daß man die Wirkungsweise von Katalysatoren ganz allgemein als „Mikrochemie" betrachten kann, sei zum Schluß noch kurz auf die analytische, besonders die mikroanalytische Bedeutung der Inhibitorenwirkung eingegangen, der auch zwei Kapitel des Buches gewidmet sind. Aus ihnen sei nur hervorgehoben, daß die Luminiscenzanalyse, eine heute in der Praxis weitverbreitete mikroanalytische Methode, stets mit der Möglichkeit einer Störung durch Inhibitorwirkungen oft ganz einfacher Salze rechnen muß, daß eine genaue quantitative Bestimmung des Nitritgehaltes in Pökelsalz auf Grund der Fluorescenzlöschung ausgearbeitet ist und daß die störenden Inhibitorwirkungen bei dem Arbeiten mit Fluorescenzindikatoren nicht übersehen werden dürfen. Weiters bietet der Autor sehr anregende Ausblicke analytischer Anwendungsmöglichkeiten der Inhibitorwirkungen, von denen nur erwähnt seien: Hemmung unerwünschter Reaktionen (Maskierung durch Inhibitoren) und Stabilisierung von Reagens- und Standard-Lösungen. Neben einem wohlgeordneten Überblick über Theorien und Tatsachenmaterial mehrerer interessanter Kapitel der physikalischen Chemie bietet der Band dem Fachgenossen fast jedes Teilgebietes der Chemie eine Fülle interessanter Anregungen. *R. Dworzak*-Wien.

Robert Weihrich: **Die chemische Analyse in der Stahlindustrie.** Zweite, umgearbeitete Auflage von *J. Kaßler*: Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen. (31. Band der Sammlung „Die chemische Analyse".) Mit 23 Abb. und 3 Tab. XV und 208 S. Stuttgart: F. Enke. 1939. RM 18,—; geb. RM 19,60.

Das Buch, das im Rahmen der von *W. Böttger* herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse" erschienen ist, hält sich im großen und ganzen an die Richtlinien der ersten Auflage von *J. Kaßlers* „Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen". Es werden also durchwegs nur bewährte Methoden angegeben. In einzelnen Fällen bringt die jetzige Auflage Kontrollbestimmungen für die in der Technik üblichen und vorzugsweise angewandten Schnellmethoden.

Das einführende Kapitel über die Probenahme befaßt sich ausführlich mit den diesbezüglichen Erfordernissen bei verschiedenartigen Materialien. Daran schließen sich die Untersuchungsmethoden für die in Roheisen und Stahl enthaltenen Elemente. Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile wird unter Berücksichtigung der störenden Ionen und der den betreffenden Fällen angepaßten Verfahren gebracht. Der nächste Abschnitt zeigt die Behandlung der Ferrolegierungen und der Legierungsmetalle, bei denen wieder Bestimmungsmethoden für die möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen angegeben werden. Anschließend werden geschmolzene und gesinterte Hartmetalle gesondert behandelt. Ein kurzes Kapitel befaßt sich mit der Untersuchung der Erze und Zunder, woran sich als Schlußabschnitt Tabellen über die Bereitung der benötigten Titerflüssigkeiten mit den zugehörigen Faktoren, über Herstellung von Indikatoren, Säurelösungen verschiedener Dichte und anderer noch erforderlicher Lösungen anschließen. Weiters enthält das Buch eine Atomgewichtstabelle und eine Zusammenstellung derv erwendeten Buchliteratur.

Der Verfasser gibt gravimetrische, maßanalytische (potentiometrische), gasvolumetrische und colorimetrische (photometrische) Analysenvorschriften an. Es wird auch ein spektralanalytisches und ein magnetisches Verfahren berücksichtigt. Der Chemiker kann also die Methode in vielen Fällen nach der vorhandenen Laboratoriumseinrichtung wählen. Besonders wertvoll ist die Angabe der Analysengenauigkeit. Der Anfänger auf diesem Gebiete findet vielfach Analysenbeispiele und Hinweise bezüglich der zu wählenden Einwaage. Eine bedeutende Hilfe ist wohl auch die oftmals gemachte Angabe über die Analysendauer. Das Buch bringt in knapper Fassung eine Fülle wirklich brauchbarer Methoden in einer Form, die auch dem Nichtfachmann das Einarbeiten ermöglicht. Daneben wurde durch Erläuterung der chemischen Vorgänge und der Einflüsse der Legierungszuschläge auf den Stahl ein Lehrbuch für dieses Fachgebiet geschaffen. Für den Studenten im Unterrichtslaboratorium stellt es einen äußerst interessanten Behelf zur Analyse der betreffenden Industrieprodukte dar, der ihm die Bearbeitung nach den modernsten Gesichtspunkten gestattet. Hinweise auf Buch- und Zeitschriftenliteratur ermöglichen im Bedarfsfall dem Analytiker ein Nachschlagen im Originalschrifttum.

Kein Chemiker der Eisen- und Stahlindustrie wird dieses Buch entbehren wollen und auch in anderen Laboratorien, in denen nur fallweise derartige Analysen durchgeführt werden, wird sich seine Anschaffung lohnen.

E. Kroupa-Wien.

Berichtigung.

S. 42 im Titel lies: Potentilla statt Pontentilla.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.